

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Departamento de Ciências e Engenharia do Ambiente

**CONTRIBUTO PARA O ESTUDO DAS PRINCIPAIS TECNOLOGIAS DE  
TRATAMENTO UTILIZADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES  
PROVENIENTES DA INDÚSTRIA PETROLÍFERA**

João Bruno Simões Bizarro Martins Rodrigues

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente – Perfil Sanitária

Orientador: Prof. Doutor António Pedro Mano

Monte da Caparica, 2008



## **Agradecimentos**

Ao professor António Pedro Mano pela sua orientação, críticas e sugestões.

Às Águas de Santo André pela oportunidade de visitar e estudar a ETAR de Ribeira de Moinhos.

À Hidroprojecto S.A., pela oportunidade dada em participar no projecto de Remodelação da ETAR de Ribeira de Moinhos, assim como pelo fornecimento da imensa informação relativa à mesma.

Aos colegas da QTA, em especial à Margarida, pela ajuda, dicas, esclarecimentos e pic-nics no bróculo!

À Cláudia, pela amizade e sorriso disponível 24 horas por dia..

Aos meus pais, irmão e gato, pelo apoio e pés quentes, respectivamente.

O meu obrigado a todos.



## Sumário

O principal objectivo deste trabalho foi contribuir para o estudo das principais operações e processos comumente utilizados no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera, nomeadamente de refinarias e petroquímicas.

De acordo com a revisão bibliográfica efectuada, os efluentes provenientes da indústria do petróleo, nomeadamente a refinação e as petroquímicas industriais, apresentam características muito díspares na sua composição qualitativa e quantitativa, sendo função do tipo de processo e do crude utilizado. Contudo, e apesar da sua difícil biodegradabilidade, os processos biológicos são capazes de garantir, independentemente da tecnologia utilizada, eficiências de remoção elevadas, tanto no que respeita aos parâmetros CBO<sub>5</sub> e CQO, como para os principais poluentes deste tipo de indústria.

Foram analisados os dados relativos à exploração do sistema de drenagem e tratamento de efluentes da ETAR de Ribeira de Moinhos (Águas de Santo André, S.A.), verificando-se que cerca de 70 % caudal afluente à ETAR tem origem nas indústrias localizadas na Zona Industrial e Logística de Sines, nomeadamente na refinaria de Sines, apresentando os seus efluentes relações de CBO<sub>5</sub>/CQO e CBO<sub>5</sub>/N muito desfavoráveis ao tratamento biológico.

Identificaram-se, igualmente, diversas falhas na ETAR, nomeadamente uma deficiente remoção de óleos e gorduras no tratamento preliminar, com implicações em todos os processos de jusante; limitação de recirculação de lamas a cerca de 25 % do Q<sub>md</sub> e envelhecimento do equipamento de arejamento.

Do confronto dos dados disponíveis com os elementos da revisão bibliográfica efectuada, preconiza-se que a reabilitação da ETAR de Ribeira de Moinhos inclua uma operação de remoção de óleos eficiente, o tratamento preliminar distinto do efluente urbano e do

industrial, por forma a contribuir para o aumento da carga de  $\text{CBO}_5$  afluyente ao reactor biológico, e que o processo de tratamento seja concebido por forma a poder acomodar pontas de carga e de caudal, devendo o reactor biológico, preferencialmente, ser dimensionado com idades de lamas superiores a 20/25 dias.

## **Abstract**

Industrial wastewater, including Petrol Refinery and Petrochemical effluents, is mainly characterized by their different and very variable composition, depending on the type of process and crude used. Quantifying and qualifying effluents is extremely important, allowing the correct sizing and exploration of wastewater treatment plants.

The aim of this work is to contribute to the study of the main operations and processes used in refinery and petrochemical wastewater's treatment.

After bibliographic review, it was possible to verify that, although references on the low biodegradability of this kind of wastewater, biological processes, independently of the technology used, were able to assure high removal efficiency not only in BOD<sub>5</sub> and COD but also in the typical pollutants from this type of industry.

After analysing the exploration reports on the Ribeira de Moinhos wastewater treatment plant it was possibly to verify that about 70 % of total flow is from the main industries located in the Zona Industrial e Logística de Sines. Effluents from this industries show low BOD<sub>5</sub>/COD and BOD<sub>5</sub>/N ratios, probably due to the pre-treatment performed by them.

It was also possible to verify that the rehabilitation of the wastewater treatment plant should ensure that: the removal of oils should be done by an efficient equipment, once this stage can affect all the downstream process; industrial preliminary treatment should be different from urban preliminary treatment, allowing high BOD<sub>5</sub> loads in the bioreactor; bioprocess must be reliable, and resistant to high loads, including sludge ages above 20/25 days.





## Simbologia e notações

API – *American Petroleum Institute*

ATSDR – *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*

CBO<sub>5</sub> – Carência bioquímica em 5 dias

CBO<sub>21</sub> – Carência bioquímica em 21 dias

CPI - *Corrugated Plate Interceptor*

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FDA – *Food and Drug Administration*

F/M – Factor de carga mássica, kg CBO<sub>5</sub>/kg MVS.dia

kPa – kilopascal ( $10^3$  pascal)

MBR – *Membrane Bioreactor*

MS – Matéria em suspensão

MTOE – Milhões de tonelada de óleo equivalentes

ppm – Partes por milhão

SBR – *Sequence Batch Reactor*

SVS – Sólidos voláteis em suspensão

UASB – *Upflow anaerobic sludge blanket*

$\bar{X}$  - Média aritmética

ZILS – Zona Industrial e Logística de Sines

$\sigma$  – Desvio Padrão



# Índice de Matérias

1	Introdução e objectivo .....	1
2	Principais aspectos associados à indústria petrolífera .....	5
2.1	Considerações prévias .....	5
2.2	Refinarias.....	7
2.3	Indústria Petroquímica.....	9
2.4	Efluentes provenientes das indústrias petrolíferas .....	10
2.5	Caracterização dos efluentes provenientes de indústrias petrolíferas .....	12
3	Tratamento dos efluentes de refinaria .....	17
3.1	Considerações prévias .....	17
3.2	Processos físico-químicos .....	19
3.2.1	Separação de óleos.....	19
3.2.2	Oxidação Química .....	25
3.3	Tratamentos biológicos .....	29
3.3.1	Reactores de biomassa fixa.....	29
3.3.2	Biomassa em suspensão .....	34
3.3.3	Reactores Anaeróbios .....	39
3.4	Outras tecnologias .....	41
3.5	Síntese das eficiências associadas às principais tecnologias de tratamento .....	43
4	Zona Industrial e Logística de Sines .....	45
4.1	Indústria petrolífera em Portugal.....	45
4.2	Zona industrial de Sines .....	46
4.3	Sistema de recolha de efluentes.....	49
4.3.1	Considerações prévias .....	49

4.3.2	Descrição do sistema de drenagem e tratamento de águas residuais .....	50
4.3.3	ETAR de Ribeira de Moinhos.....	51
5	Caracterização quantitativa e qualitativa o efluente da ETAR de Ribeira de Moinhos...	64
5.1	Caracterização quantitativa .....	64
5.2	Caracterização qualitativa .....	65
5.2.1	Efluentes com origem nas principais indústrias.....	65
5.2.2	Caracterização do afluente bruto.....	66
6	Principais problemas associados ao funcionamento da ETAR de Ribeira de Moinhos ..	67
6.1	Principais problemas do efluente e do afluente bruto .....	67
6.2	Limitações da instalação .....	72
7	Conclusões .....	77
8	Referências bibliográficas.....	83
	ANEXOS .....	93

## Índice de figuras

Figura 1.1 - Procura de derivados de petróleo – previsão até 2030 (OPEC, 2008).....	1
Figura 2.1 - Diagrama esquemático da indústria petrolífera (Formosa Petrochemical Corporation, 2008) .....	6
Figura 2.2 – Diagrama esquemático da operação de destilação do crude e principais produtos resultantes (Fonte: histpetroleo.no.sapo.pt).....	8
Figura 2.3– Representação esquemática da linha de produção da petroquímica da REPSOL em Sines (REPSOL, 2007) .....	9
Figura 2.4 – Evolução da quantidade de óleo de descarregado por ano (CONCAWE, 1999). 14	
Figura 2.5 – Representação esquemática do fenol .....	14
Figura 3.1 – Diagrama simplificado de uma linha de tratamento de efluentes provenientes de refinarias (adaptado de Siemens, 2006).....	18
Figura 3.2 - Representação esquemática de um separador API (API, 1990) .....	20
Figura 3.3- Separador lamelar de fluxo descendente (API, 1990) .....	21
Figura 3.4 - Flotação por ar dissolvido, com pressurização da totalidade do caudal (Metcalf e Eddy, 2003) .....	23
Figura 3.5 - Flotação por ar dissolvido, com recirculação e pressurização de parte do efluente (Metcalf e Eddy, 2003). .....	24
Figura 3.6 – Esquema da pré-oxidação com recirculação (Mantzavinos, 2004).....	25
Figura 3.7 – Representação esquemática de um reactor com módulos de biomassa fixa (Metcalf e Eddy, 2003) .....	31
Figura 3.8 – Diagrama esquemático de um reactor do tipo <i>airlift</i> (Adaptado de Furtado <i>et al.</i> , 1998 e Stowa, 2006) .....	32
Figura 3.9– Diagrama esquemático (Barros <i>et al.</i> , 2004).....	35
Figura 3.10– Diagrama esquemático de um reactor do tipo MBR (Metcalf e Eddy, 2003).....	36

Figura 3.11- Representação esquemático de um reactor do tipo UASB (Metcalf e Eddy, 2003)	40
Figura 4.1– Mapa de localização da zona industrial de Sines (Fonte: ZILS, 2008)	48
Figura 4.2 – Vista aérea da ETAR de Ribeira de Moinhos (Google Earth, 2008)	52
Figura 4.3 – Grade mecânica média.....	56
Figura 4.4. – Desarenador tronco-cónico.....	57
Figura 4.5 - Grade fina do tipo <i>Stepscreen</i> .....	57
Figura 4.6 – Vista aérea do tanque de remoção de óleos e gorduras. ....	58
Figura 4.7– Vista aérea do tanque de homogeneização. ....	58
Figura 4.8– Decantadores primários. ....	59
Figura 4.9– Reactor biológico.....	60
Figura 4.10 – Decantadores secundários.....	61
Figura 4.11 - Espessador de lamas mistas em excesso .....	61
Figura 5.1– Variação do caudal anual de água residual afluyente à ETAR de Ribeira de Moinhos .....	64
Figura 5.2 - Caudal diário e médio diário de água residual afluyente à ETAR de Ribeira de Moinhos .....	65
Figura 6.1 – Exemplo de um comportamento de um ensaio de biodegradabilidade a 21 dias	71
Figura 6.2 - Formação excessiva de espuma no reactor biológico .....	73
Figura 6.3 - Extracção de óleos dos TROG .....	75

## Índice de tabelas

Tabela 2.1– Cargas médias geradas em refinarias (Beychok, 1967).....	12
Tabela 2.2– Concentrações típicas de metais pesados existentes nos efluentes de refinaria (Huber, 1976 <i>in</i> Concawe, 1979) .....	16
Tabela 3.1 – Principais resultados dos ensaios (Huang <i>et al.</i> , 1999). ....	28
Tabela 3.2 - Comparação entre os reactores air-Lift e os reactores de lamas activadas tradicionais (Liu Xianling et al., 2005) .....	33
Tabela 3.3– Resultados dos ensaios (Zhong <i>et al.</i> , 2003). ....	42
Tabela 3.4– Tabela resumo das principais eficiências obtidas no tratamento de efluentes de refinarias e petroquímicas.....	43
Tabela 4.1 – Indústrias presentes na Zonas Industrial de Sines (ZILS, 2008) .....	47
Tabela 4.2 - Estimativa das populações servidas pelo sistema.....	50
Tabela 4.3 – Normativo de descarga em vigor para a ETAR de Ribeira de Moinhos (Hidroprojecto S.A., 2008). ....	54
Tabela 4.4– Classes de descarga no sistema de saneamento de Santo André.....	55
Tabela 5.1 – Contribuição quantitativa das várias fontes industriais. ....	64
Tabela 5.2 – Caracterização qualitativa dos efluentes gerados por indústria.....	66
Tabela 5.3 – Cargas médias diárias geradas nas principais indústrias .....	66
Tabela 6.1 – Condições de funcionamento dos reactores biológicos (Hidroprojecto, 2004)...	74





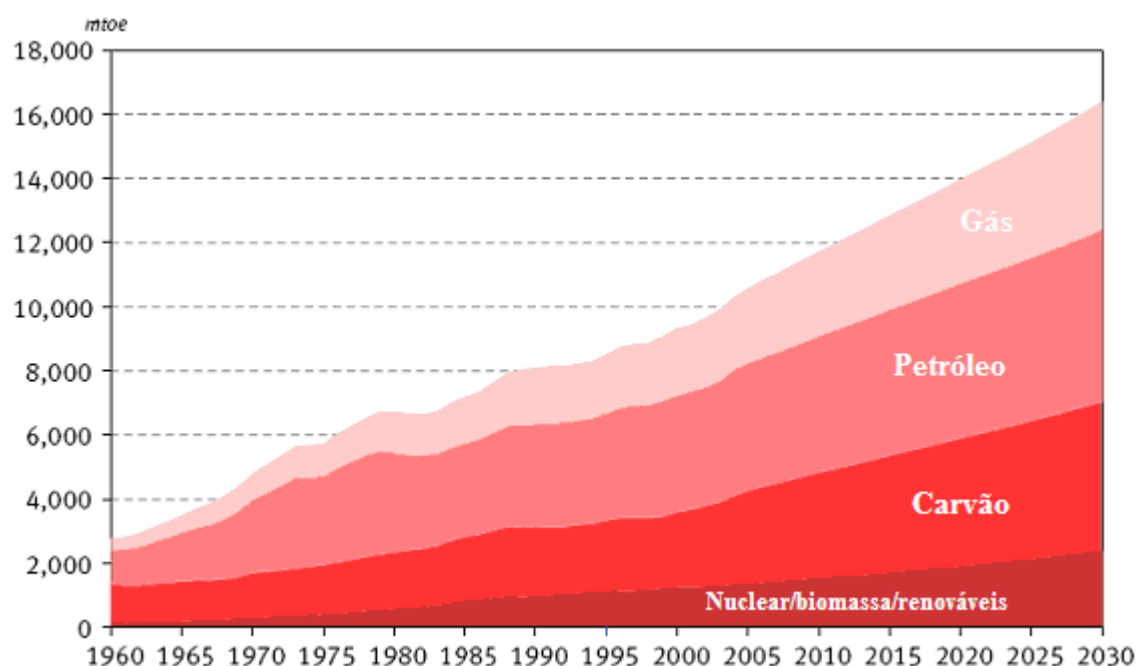




# 1 Introdução e objectivo

Os hidrocarbonetos constituem um dos produtos comerciais de maior consumo em todo o Mundo, tendo registado nos últimos anos um aumento da sua procura em cerca de 10% ao ano (Domingos, 2003). Contudo, face à actual crise económica, a procura tem registado um abrandamento, admitindo-se que em 2009 se registre o valor mais baixo desde 2002 (Agência Financeira, 2008). No entanto, continua a ser expectável que a procura pelos derivados de petróleo aumente (Figura 1.1).

Por outro lado, segundo Domingos (2003), face ao aumento da procura de derivados de petróleo estima-se que as actuais reservas de petróleo se esgotem até ao ano de 2048.



**Figura 1.1 - Procura de derivados de petróleo – previsão até 2030 (OPEC, 2008)**

Actualmente, os derivados de petróleo correspondem a cerca de 50% do total dos produtos do mercado mundial, representando a gasolina, o gasóleo e o petróleo, cerca de 80% da energia total consumida em todas as actividades.

Após a sua extracção do solo, o petróleo em bruto (*Crude oil*) necessita de passar por diversas etapas de modo a atingir uma qualidade compatível com os seus usos, processo que se designa por refinação. Este processo foi desenvolvido há cerca de 1000 anos, tendo, no entanto, sofrido alterações com o objectivo de garantir a obtenção de um produto com maior qualidade (Veenstra *et al.*, 1998). Contudo, o seu início remonta aos tempos Árabes, existindo registos em manuscritos datados de 865 A.D, onde é descrita a destilação da nafta para iluminação (Forbes, 1958 *in* Veenstra *et al.*, 1998), sendo o principal produto o querosene. As restantes fracções, como a gasolina, eram consideradas subprodutos (Nelso, 1969 *in* Veenstra *et al.*, 1998).

Actualmente, alguns derivados do petróleo, como por exemplo, a nafta, são utilizados pela indústria petroquímica, dando origem a um conjunto de produtos usados no dia a dia, como os plásticos, borracha e, tintas.

Porém, a refinação do petróleo e os processos a que os derivados directos de petróleo são sujeitos, consomem grandes quantidades de água gerando um elevado caudal de efluentes, com os consequentes impactes ambientais. Segundo CONCAWE (1999), cerca de 105 refinarias localizadas na Europa Ocidental produzem o equivalente a cerca de 2 942 milhões de toneladas de efluentes, dos quais 2 629 correspondentes a água de arrefecimento. Durante os anos 50 era prática comum as refinarias descarregarem os seus efluentes, com teores em óleo da ordem das 4000 mg/L, em massas de água naturais (Lysogorova, 1961 *in* Veenstra *et al.*, 1998), tendo surgido, apenas nos anos 1970 o primeiro normativo de descarga, com o governo alemão a exigir uma remoção de óleos na ordem dos 95 %.

A composição exacta do efluente de refinaria depende das características do crude utilizado e do tipo de processo a que este é sujeito (Jorgensen, 1979 *in* Veenstra *et al.*, 1998), embora geralmente, contenha poluentes como óleo, querosene, vestígios de gasolina e

compostos de enxofre, necessitando, por isso, de tratamento (Veenstra et al., 1998).

Esta dissertação tem como objectivo contribuir para o estudo das principais operações e processos comumente utilizados no tratamento de efluentes provenientes da indústria petrolífera, nomeadamente de refinarias e petroquímicas. Complementarmente foram analisadas os principais problemas operacionais associados ao funcionamento da ETAR de Ribeira de Moinhos (Sines), integrada na empresa Águas de Santo André, S.A. do Grupo Águas de Portugal, a qual trata o efluente proveniente do complexo industrial, no qual predominam as actividades de refinação de petróleo e a indústria petroquímica, com o objectivo de identificar soluções técnicas que permitam, no âmbito de uma ampliação/remodelação da ETAR, contribuir para o aumento da capacidade de tratamento inicial, com a finalidade de se cumprir os objectivos de qualidade para o efluente a tratar.

O trabalho está organizado em 8 capítulos, estruturados da seguinte forma:

- no capítulo 1 são apresentados o tema e os objectivos da dissertação;
- no capítulo 2 é efectuada uma revisão dos principais aspectos associados à refinação do petróleo e à indústria petroquímica;
- no capítulo 3 são apresentadas as principais tecnologias utilizadas no tratamento deste tipo de afluente, sendo igualmente referidas as suas eficiências médias;
- no capítulo 4 é feita uma breve apresentação da história do petróleo em Portugal e uma caracterização do complexo industrial de Sines;
- no capítulo 5 é apresentada uma caracterização dos efluentes provenientes das principais indústrias localizadas na Zona Industrial e Logística de Sines;
- no capítulo 6 são referidos os principais problemas/características associados aos

efluentes das principais indústrias, sendo igualmente analisados os principais problemas operacionais da ETAR de Ribeira de Moinhos (Sines);

- no capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões, nomeadamente a identificação de soluções técnicas que permitirão contribuir para o aumento da capacidade da ETAR;
- no capítulo 8 são apresentadas as referências bibliográficas.

## **2 Principais aspectos associados à indústria petrolífera**

### **2.1 Considerações prévias**

Apesar de serem indústrias distintas, as indústrias Petrolífera e Petroquímica estão interligadas. A indústria petrolífera, mais concretamente as refinarias, utilizam como matéria-prima o petróleo em bruto, utilizando diversos processos, físicos e químicos, de forma a separá-lo em fracções mais leves e pequenas, como por exemplo a nafta, a gasolina e os óleos.

Por outro lado, a indústria petroquímica, utiliza alguns produtos obtidos nas refinarias, como a nafta, transformando-a em compostos com moléculas de menor dimensão. Os principais produtos resultantes deste tipo de indústria são o etileno, o butadieno, o propileno e o benzeno. Posteriormente estes compostos passam por várias etapas de transformação, dando origem a produtos finais comumente utilizados, como é o caso das tintas, borrachas e plásticos.

Na Figura 2.1 é apresentado um diagrama esquemático dos produtos associados da indústria de petróleo, nomeadamente a refinarias e petroquímica. São igualmente apresentados alguns dos derivados do petróleo, assim como diversos produtos comercialmente mais conhecidos.

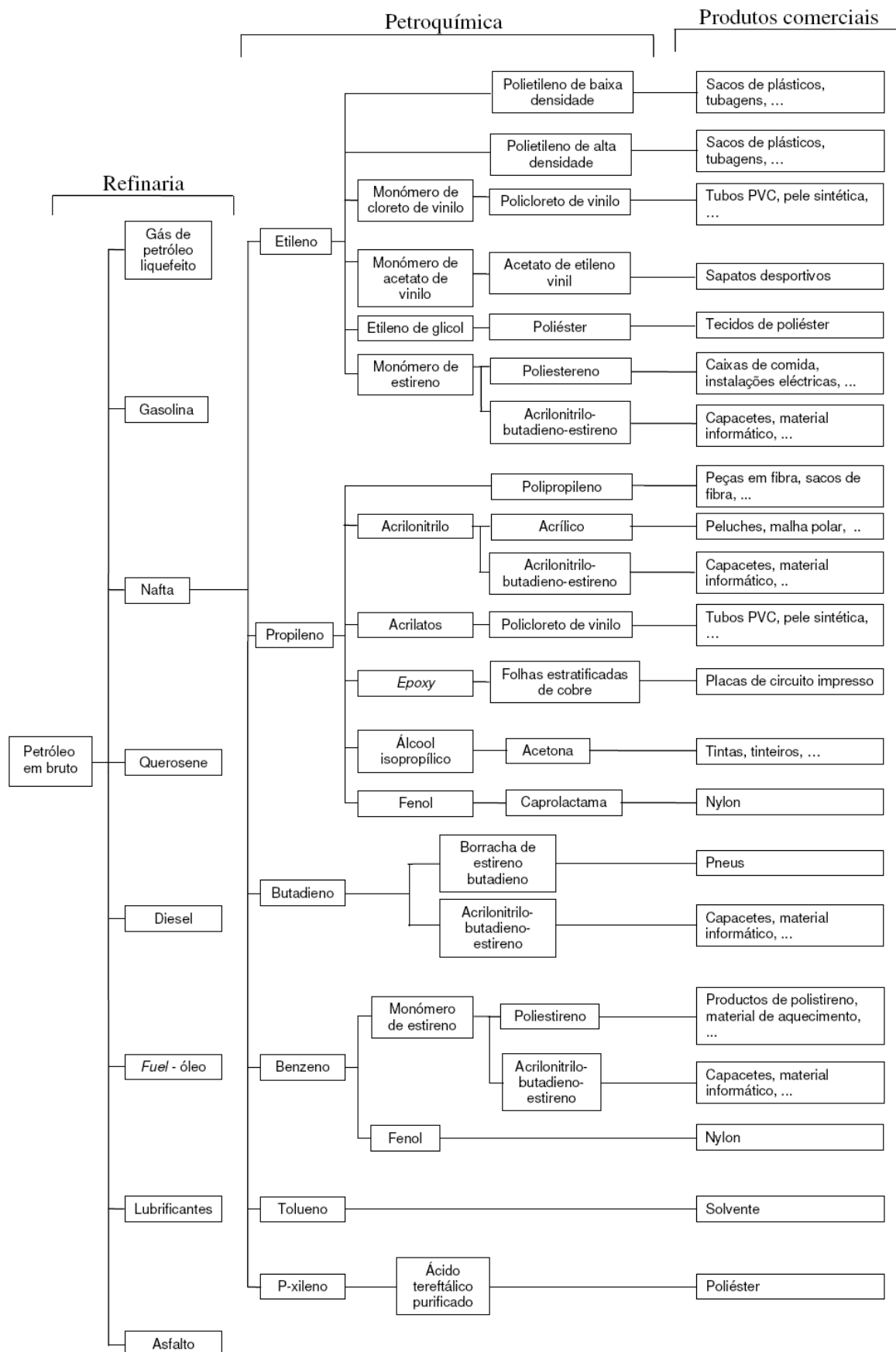


Figura 2.1 - Diagrama esquemático da indústria petrolífera (Formosa Petrochemical Corporation, 2008)



## 2.2 Refinarias

O petróleo bruto, geralmente designado por crude, é constituído por uma mistura de vários tipos de hidrocarbonetos. De forma a serem utilizados como fontes energéticas, estes hidrocarbonetos têm que ser separados em diferentes fracções. A este processo chama-se refinação do petróleo.

De acordo com Concawe (1979a), os processos que ocorrem nas refinarias podem ser divididos em dois tipos:

- processos físicos – durante estes processos a estrutura molecular não é alterada, não havendo a formação de novos compostos. São exemplos, os processos de destilação e de cristalização;
- processos químicos – estes processos alteram a estrutura dos hidrocarbonetos, sendo utilizados para transformar os subprodutos com baixo valor comercial em produtos com mais procura ou para garantir a sua conformidade ambiental. Estão incluídos os processos de alcalinação e de *cracking*.

Os processos de tratamento físicos ou químicos são utilizados com vista à remoção de compostos que possam interferir com os processos seguintes, ou para que o produto final apresente a qualidade desejável. Por outro lado, os processos de refinação do petróleo têm sido desenvolvidos em função das exigências do mercado, quer em termos quantitativos, quer em termos qualitativos.

A primeira etapa de tratamento a que o crude é sujeito inclui um processo de destilação, que permite a separação dos diversos constituintes em várias fracções, em função do seu ponto de ebulição (ver Figura 2.2).

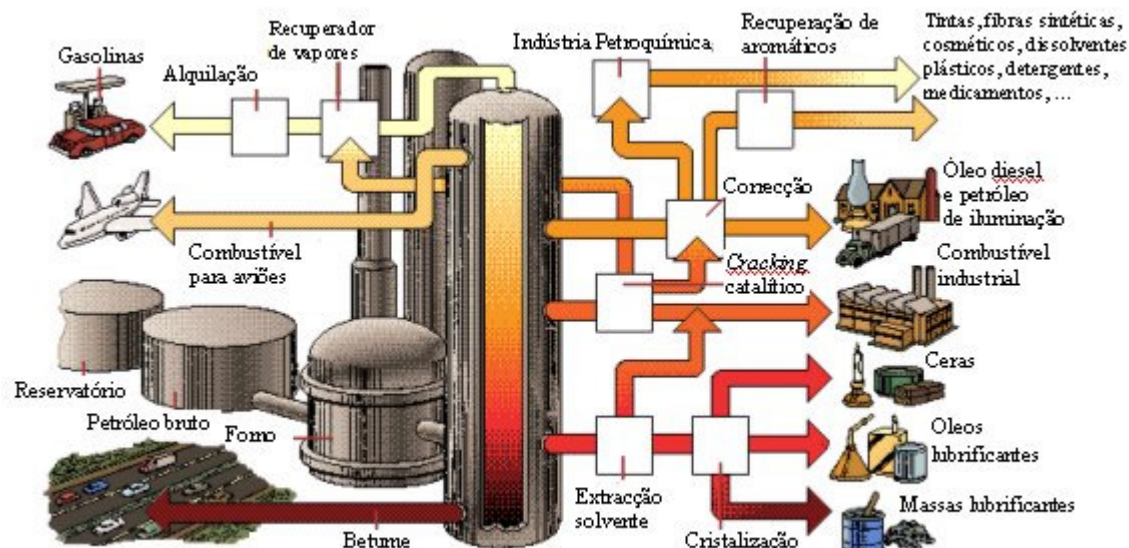


Figura 2.2 – Diagrama esquemático da operação de destilação do crude e principais produtos resultantes

(Fonte: [histpetroleo.no.sapo.pt](http://histpetroleo.no.sapo.pt))

Com o objectivo de obter o maior número e variedade de produtos, as fracções mais pesadas são divididas em fracções mais leves, através do processo de *cracking*. Este processo consiste em decompor, pela acção do calor e, ou por catálise, as grandes moléculas das fracções pesadas, cujo ponto de ebulição é elevado, em moléculas de menores dimensões com pontos de ebulição inferiores. Um exemplo deste processo é a conversão de *fuel*-óleo em gasolina (Domingos, 2003). As impurezas existentes nos produtos resultantes são removidas por rehidratação, dessulfurização e hidrotratamento (AIP, 2002).

Os processos de destilação do petróleo variam conforme a procura de mercado dos diferentes produtos, podendo as fracções obtidas ser posteriormente misturadas para a obtenção de produtos com as propriedades desejadas (Domingos, 2003).

No caso específico do complexo industrial de Sines, a refinaria da PETROGAL instalada tem capacidade para produzir gás, gasolinas, gasóleos, petróleos, *fuel*-óleo, betumes e enxofre.

## 2.3 Indústria Petroquímica

A indústria petroquímica permite obter um conjunto de substâncias químicas fundamentais para outras indústrias, utilizando diversos produtos obtidos na refinação do petróleo, como por exemplo, o gás natural e a nafta.

Este tipo de indústria pode ser dividida em dois grandes grupos: o primeiro, que produz químicos, como o etileno, e o segundo que utiliza as substâncias obtidas anteriormente, transformando-as em produtos que podem ser utilizados por outras indústrias, como por exemplo o PVC.

No caso do complexo industrial de Sines, nomeadamente na unidade industrial da REPSOL, é produzido etileno, propileno, butadieno e polietileno, segundo a linha de produção representada na Figura 2.3.

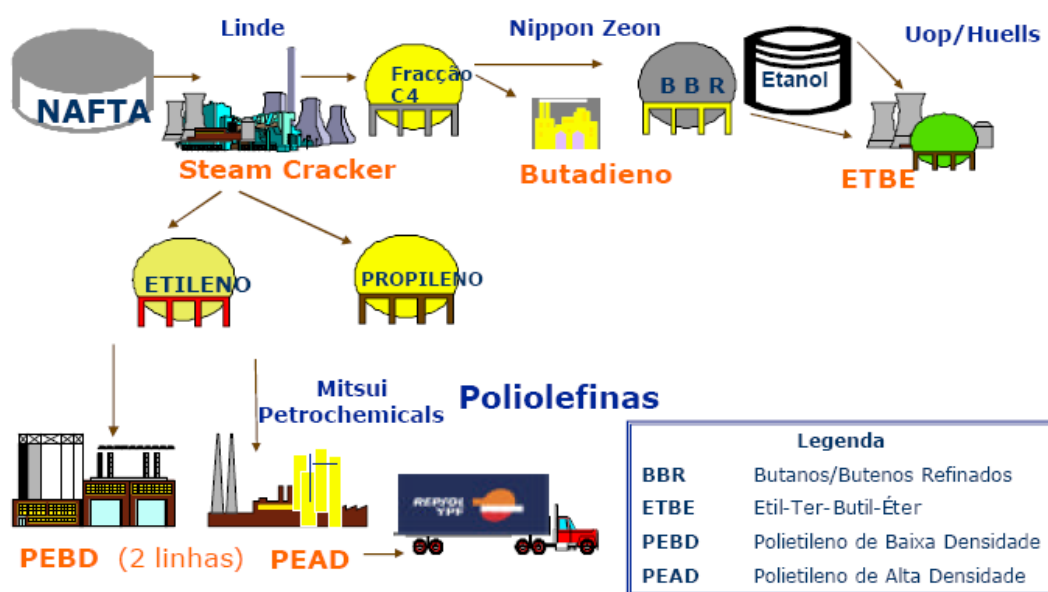


Figura 2.3– Representação esquemática da linha de produção da petroquímica da REPSOL em Sines  
(REPSOL, 2007)

A primeira etapa consiste num *steam cracker*, no qual a nafta e os hidrocarbonetos são convertidos em etileno e propileno. Neste processo é utilizada nafta como matéria-prima, podendo ser utilizadas pequenas quantidades de gases butano, propano e etano. Esta mistura é então diluída em vapor, sendo posteriormente aquecida até cerca de 850 °C, levando à quebra de ligações C-C, formando moléculas de menor dimensão. A mistura complexa de produtos resultantes desta separação é sujeita a uma série de separações/destilações e tratamento químicos com vista à obtenção dos produtos desejados.

## **2.4 Efluentes provenientes das indústrias petrolíferas**

A refinação de 100 barris de *fuel*-óleo pode produzir cerca de 265 m<sup>3</sup> de resíduos, correspondendo a uma população equivalente, em termos de CBO, de cerca de 76 pessoas e, em sólidos suspensos, a cerca de 160 pessoas (Beychok, 1967). Os efeitos poluentes mais indesejáveis, associados à descarga deste tipo de águas residuais, são os relacionados com a carência de oxigénio, a toxicidade, o cheiro e o sabor (Babbitt e Bauman., 1967). Por outro lado, importa igualmente referir os aspectos que se relacionam com a cor e a turvação, a corrosão e depósitos, perigo de incêndio e explosão e a poluição térmica (Beychok, 1967).

Os principais efluentes associados ao funcionamento deste tipo de indústrias incluem:

- água de arrefecimento – sendo o processo de separação do crude essencialmente um processo térmico, é necessário um arrefecimento constante. Segundo Concawe (1979a), este aspecto justifica a localização de muitas refinarias e petroquímicas perto do mar, pelo facto de permitir a captação de água directamente do mesmo, utilizando-a para arrefecimento, e a sua devolução posterior. O consumo de água para arrefecimento pode atingir cerca de 30 m<sup>3</sup> água/ton de crude processado, variando este valor em função da complexidade e do tipo de processo (Concawe, 1979a), podendo

representar até 70 % de todo o consumo de água numa refinaria (Azad, 1976). Em casos onde é utilizado ar e água para arrefecimento, o consumo pode ser reduzido até 0,1 m<sup>3</sup> água/ton de crude processado. De um modo geral, a água utilizada para arrefecimento não se apresenta, geralmente, contaminada podendo, no entanto, apresentar baixas concentrações de poluentes (Concawe, 1979a);

- água proveniente do processo – este é o efluente mais contaminado, uma vez que esteve em contacto directo com os hidrocarbonetos e seus derivados, apresentando elevadas quantidades de óleo (na forma suspensa, emulsionada e dissolvida), sais inorgânicos dissolvidos e compostos orgânicos (hidrocarbonetos, fenóis, tiofenóis e ácidos orgânicos). Contudo, o estabelecimento de valores típicos não é fácil, uma vez que tanto as características qualitativas como quantitativas dependem da qualidade e tipo de crude e da idade da instalação. Os compostos voláteis presentes nesta fracção do efluente são, geralmente, removidos por vapor numa operação de *stripping* (Concawe, 1979a).
- águas pluviais – caso as instalações não disponham de redes separativas, a existência de elevadas áreas pavimentadas geram, nos dias de intensa pluviosidade, elevados caudais que podem conter algum teor em óleos (Concawe, 1979a);
- águas de purgas de lastro – quando vazios, os órgãos de armazenamento são, geralmente, cheios com água, de forma a evitar o seu colapso (Concawe, 1979a). Quando estes órgãos são esvaziados, a água de lastro que se encontra normalmente contaminada, é descarregada na rede de água residual, podendo constituir um contributo significativo;
- águas residuais domésticas – as águas residuais domésticas são águas provenientes dos

edifícios administrativos, das instalações sanitárias e das cantinas, quando existentes.

## 2.5 Caracterização dos efluentes provenientes de indústrias petrolíferas

Os efluentes gerados neste tipo de indústrias contêm diversos poluentes, nomeadamente, óleos, sólidos suspensos, metais pesados, e outros materiais tóxicos (Hayat *et al.*, 2000 in Lee, 2004). A vasta gama de poluentes gerados neste tipo de indústrias dificulta a sua caracterização e, conseqüentemente, o seu tratamento. Contudo, é a correcta caracterização das características qualitativas e quantitativas do efluente que serve de base à concepção dos sistemas de tratamento, do seu controlo e ao estabelecimento de normativos de descarga (Azad, 1976). Na Tabela 2.1 referem-se as cargas médias geradas por cada 1000 barris de petróleo refinados, de acordo com Beychok (1967).

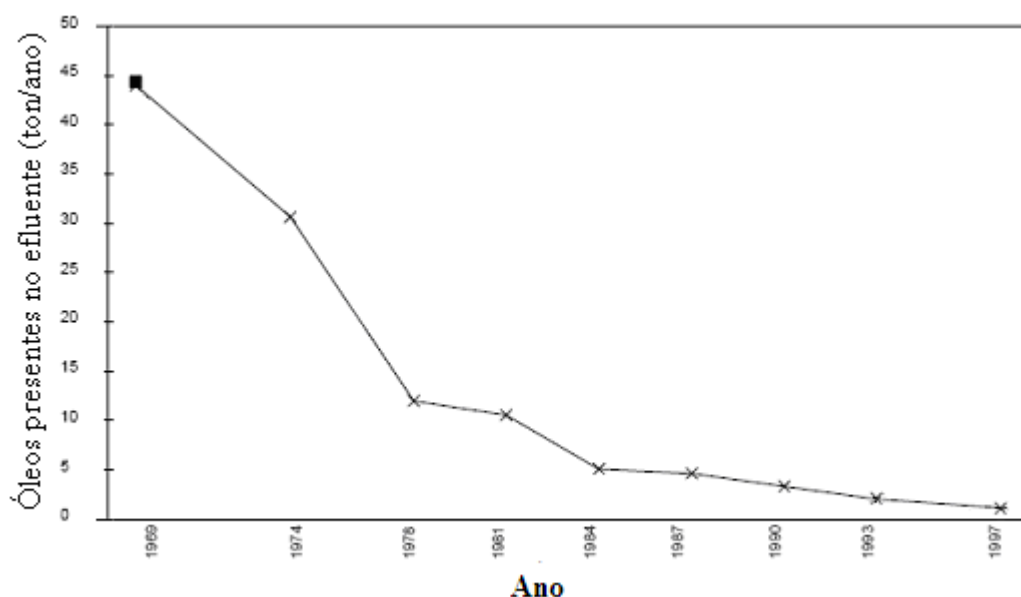
**Tabela 2.1– Cargas médias geradas em refinarias (Beychok, 1967)**

Parâmetro	Valor (kg/1000 barris)
CQO	12,7 – 179,6
CBO5	10 – 130
Fenol	0,54 – 11,57

De acordo com Concawe (1979a), Beychok (1967) e Azad (1976), as principais características qualitativas dos efluentes gerados neste tipo de indústrias incluem:

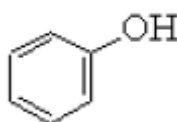
- carência biológica de oxigénio (CBO) – geralmente, nos efluentes de refinarias este valor é baixo (Beychok, 1967);
- carência química de oxigénio (CQO) – uma vez que os processos realizados nas refinarias e nas petroquímicas são essencialmente químicos, os valores de CQO nos efluentes tendem a ser bastante elevados quando comparados com os da CBO<sub>5</sub>, uma vez que predominam compostos químicos dificilmente biodegradáveis;

- relação  $CBO_5/CQO$  – no que concerne aos efluentes deste tipo de indústrias não existe um rácio entre  $CBO_5$  e  $CQO$  que se possa considerar como um valor típico, variando esta relação em função do tipo de processo de refinação e do crude utilizado. Contudo, são geralmente efluentes de difícil biodegradabilidade, pelo que a relação  $CBO_5/CQO$  é normalmente inferior à faixa de valores encontrados para os efluentes urbanos (valores de 0,4 a 0,6);
- óleo – este é o principal poluente dos efluentes gerados nas indústrias que utilizam petróleo como matéria-prima (Concawe, 1979a), principalmente nas refinarias, podendo conter valores de 10 mg/L a 3200 mg/L (Cheryan e Rajagopalan, 1998). Os óleos são insolúveis em água, sendo menos densos que esta. Podem existir em diversas formas, nomeadamente na forma emulsionada ou na forma dispersa. Caso se encontre na forma dispersa, é de fácil remoção; na forma emulsionada poderá exigir alguma destabilização por forma a permitir a sua separação da água (Concawe, 1979a). Segundo Beychock (1967), a presença de um elevado teor de óleo atribui ao efluente um odor desagradável e uma tendência para a formação de uma camada à superfície, o que dificulta a transferência de oxigénio entre a atmosfera e o efluente, podendo inibir a biomassa responsável pelo tratamento em concentrações superiores a 15 – 20 mg/L (CONCAWE, 2000). Quando em meio natural pode levar à destruição do plâncton, representando um risco para a vida aquática. É apresentada na Figura 2.4 a evolução da quantidade de óleo presente nos efluentes de refinaria ao longo dos anos, verificando-se uma tendência para um forte decréscimo.



**Figura 2.4 – Evolução da quantidade de óleo de descarregado por ano (CONCAWE, 1999)**

- fenóis – este parâmetro engloba o conjunto de substâncias hidroxiladas derivadas do benzeno, utilizando o fenol como substância de referência (Mendes e Oliveira, 2004). Os fenóis são álcoois aromáticos, nos quais o grupo hidróxido está directamente ligado ao anel de benzeno (ver Figura 2.5);



**Figura 2.5 – Representação esquemática do fenol**

É um poluente relativamente comum neste tipo de efluente (Azad, 1976), existindo em elevadas concentrações (CONCAWE, 1979). Os fenóis são compostos facilmente oxidáveis, sendo pouco absorvidos. São facilmente biodegradáveis, embora existam alguns compostos refractários (Mendes e Oliveira, 2004). Os fenóis, quando em elevadas concentrações, são tóxicos para os microrganismos responsáveis pelo



tratamento biológico das águas residuais (Fang e Zhou., 2000), podendo ter efeitos inibitórios quando acima das 200 ppm (Beychok, 1967). No caso dos peixes estes são mais sensíveis ao fenol, sendo letal para estes organismos doses entre 1 e 20 µg/L (Mendes e Oliveira, 2004; Azad, 1976). Para o Homem, exposições superiores a 65 g/m<sup>3</sup>, podem levar à morte (OMS, 1996);

- sulfuretos – são provenientes principalmente dos processos de dessulfurização da gasolina (González, 2006). Constituem um elemento tóxico para microrganismos em concentrações superiores a 5 mg/L (FDA, 1996 e Fresenius *et al.*, 1989) e corrosivo, conferindo ao efluente um cheiro e cor característicos (Beychok, 1967). Sendo um agente redutor forte, tende a consumir o oxigénio existente na água, contribuindo para o aumento da CQO e da CBO (Beychok, 1967), podendo ter acção corrosiva sob as tubagens. É perigoso para o ser humano, uma vez que em concentrações acima das 500 ppm pode levar a perdas de consciência ou mesmo à morte (ATSDR, 2007);
- azoto – este elemento, principalmente sob a forma de azoto amoniacal, é um dos principais contaminantes dos efluentes de refinaria (Rubino *et al.*, 2003). A sua origem está relacionada com os processos de tratamento e fractura catalítica, onde os compostos azotados sofrem processos de hidrólise, sendo o azoto removido na forma amoniacal, podendo estar igualmente presente em unidades de refrigeração (Silva, 2002 in Rubino *et al.*, 2003). Segundo Poppinghaus (1989) as concentrações de azoto presentes no efluente de uma refinaria podem atingir valores da ordem dos 200 mg/L. De acordo com ATDSR (2008), o azoto amoniacal apresenta-se em solução aquosa, tendendo a libertar-se sobre a forma de gás quando exposto ao ar. O gás é incolor, e de cheiro facilmente identificável. Em águas piscícolas, a presença de amónia pode originar processos de toxicidade elevada para a maioria dos peixes (Mendes e

Oliveira, 2004). Por outro lado, sendo de fácil e rápida absorção por parte dos animais, bactérias e plantas não têm tempos de residência muito elevados (ATDSR, 2007);

- metais pesados – são geralmente elementos que estão presentes em concentrações relativamente baixas (Concawe, 1979a). Os metais mais comuns nos efluentes de refinaria são o níquel, vanádio, zinco, cobre níquel, cromo, cobalto e chumbo. Huber (1976) *in* Concawe (1979) realizou um estudo no qual caracterizou as concentrações médias de metais pesados nos efluentes de refinarias, que se apresenta na tabela seguinte.

**Tabela 2.2– Concentrações típicas de metais pesados existentes nos efluentes de refinaria (Huber, 1976 *in* Concawe, 1979)**

<b>Elemento</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
Chumbo	0,105 – 0,263
Cádmio	0,002 – 0,005
Cromo	0,104 , 0,156
Ferro	0,235 – 3,5
Cobre	0,062 – 0,356
Manganês	0,111 – 0,221
Níquel	0,107 – 0,221
Mercurio	0,000195 – 0,000412
Zinco	0,075 – 0,644

Apesar de serem elementos relativamente comuns na natureza e de terem funções fundamentais para o desenvolvimento de vida, quando em excesso podem ser tóxicos, podendo levar à morte de organismos aquáticos. Alguns metais, como mercúrio, são bioacumuláveis, o que lhes permite percorrer toda a cadeia alimentar (UN, 2007).

### **3 Tratamento dos efluentes de refinaria**

#### **3.1 Considerações prévias**

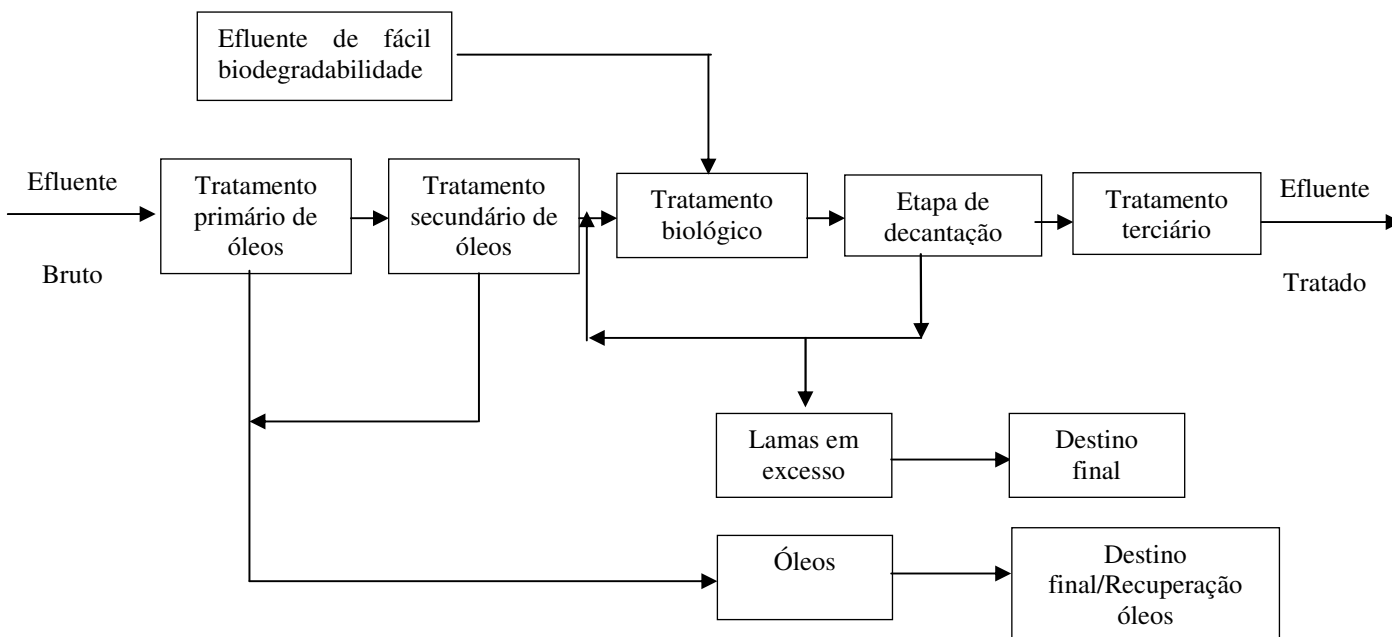
A crescente procura de derivados de petróleo tem tido como consequência a necessidade da ampliação produtiva deste tipo de indústrias. Por outro lado, a falta de espaço para as instalações de tratamento dos efluentes, tem levado ao desenvolvimento de tecnologias cada vez mais compactas (Xianling *et al.*, 2005).

Os efluentes de refinaria e petroquímicas podem ser descarregados nas redes de drenagem pública, estando, no entanto, normalmente sujeitos a condições de descarga. São geralmente estabelecidos limites de caudal de ponta horário e diário, bem como limites para as características físicas, químicas, e bacteriológicas do efluente. As taxas a aplicar pela descarga dos efluentes nos sistemas de tratamento são fixadas em função destas características. Deste modo, é recorrente as indústrias disporem de equipamento para a realização de pré-tratamentos nas suas instalações antes da descarga na rede de drenagem pública (Myers, 1998 e Concawe, 1999b), por forma a reduzirem os custos associados à descargas dos efluentes nas redes de drenagem pública. Os pré-tratamentos realizados dependem da capacidade do sistema de drenagem pública e do tipo de efluente, embora nas indústrias petrolíferas sejam, geralmente, constituídos por uma separação gravítica de óleos e por uma flotação.

A opção por misturar efluentes industriais com efluentes urbanos pode apresentar diversas vantagens, nomeadamente o fornecimento de nutrientes pelo efluente urbano e um efeito de diluição de químicos que se poderiam revelar tóxicos para os microrganismos responsáveis pelo tratamento biológico. Por outro lado, a existência de um caudal relativamente constante proveniente das indústrias poderá contribuir para uma minimização

dos picos de caudal doméstico. Contudo, esta situação deverá ser correctamente avaliada, uma vez que estes sistemas necessitam de uma concepção cuidada (CONCAWE, 1999).

Na Figura 3.1 é apresentado um diagrama esquemático simplificado de uma linha de tratamento comumente utilizada no tratamento de efluentes provenientes das indústrias do petróleo, nomeadamente, de refinarias.



**Figura 3.1 – Diagrama simplificado de uma linha de tratamento de efluentes provenientes de refinarias**  
(adaptado de Siemens, 2006)

A primeira operação a que o efluente é sujeito inclui uma separação de óleo. Esta etapa, dependendo do teor de óleos, poderá ser realizada em duas fases: a primeira, gravítica, com um separador do tipo API/CPI, e a segunda por flotação. Segue-se uma segunda etapa, que se socorre de processos biológicos. Atendendo à baixa biodegradabilidade deste tipo de efluente é comum o tratamento conjunto, nomeadamente no que se refere aos processos biológicos com efluentes de características de fácil biodegradabilidade (*e.g.* efluentes urbanos, ou zonas de serviços da refinaria), com o objectivo de contribuir para uma melhoria do desempenho do processo biológico. Após o tratamento biológico, e caso o meio receptor assim o justifique,

poder-se-á incluir operação/processo de afinação (tratamento terciário) constituído por uma etapa de desinfecção ou por um tratamento físico-químico.

Seguidamente, resumem-se as diversas tecnologias disponíveis para o tratamento deste tipo de efluentes, sendo discutidas as eficiências médias normalmente obtidas no tratamento destes efluentes.

## **3.2 Processos físico-químicos**

### **3.2.1 Separação de óleos**

A separação gravítica de óleos é a forma de tratamento mais comum, sendo utilizada em muitos países (Cheryan e Rajagopalan, 1998). Contudo, os resultados obtidos não são, muitas vezes, compatíveis com as exigências de remoção dos normativos de descarga (Cheryan e Rajagopalan, 1998), nomeadamente no que se refere à presença de óleos na forma emulsionada e partículas em suspensão (Sanjay, 1983 *in* Zhong *et al.*, 2003).

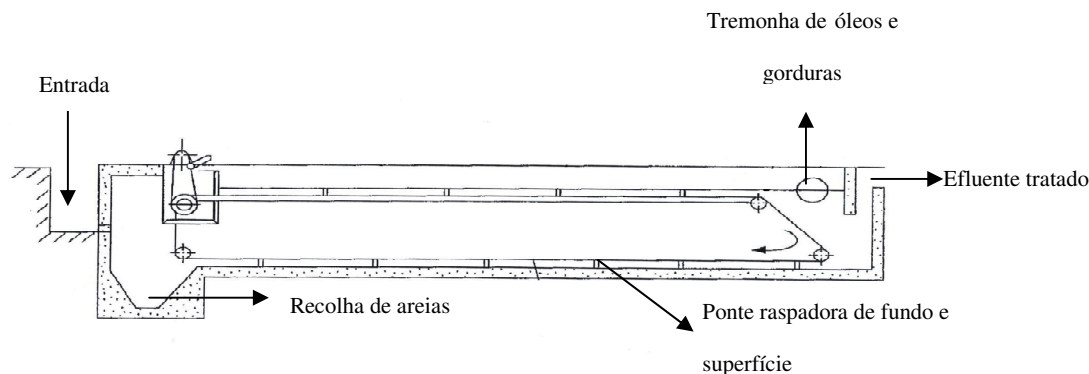
Entre os equipamentos comumente associados a este tipo de processo destacam-se:

#### **a) Separadores do tipo API**

Os separadores API (Figura 3.2) são equipamentos desenvolvidos pelo *American Petroleum Institute*, dimensionados de forma a aproximar as condições de escoamento ao regime laminar, permitindo, deste modo, que os óleos e gorduras sejam separados da fase líquida. A alimentação é efectuada por um sistema que distribui o caudal por toda a secção do órgão, introduzindo a menor turbulência possível ao escoamento.

Os óleos, menos densos que a água, acumulam-se à superfície da lâmina líquida, sendo encaminhados por uma ponte raspadora de superfície até uma tremonha de óleos, a partir da qual são enviados para um tratamento subsequente. Na figura 3.2 apresenta-se um diagrama

esquemático de um separador API.



**Figura 3.2 - Representação esquemática de um separador API (API, 1990)**

A correcta exploração de um API permite a obtenção de concentrações de óleos no efluente tratado da ordem de 150 mg/L (Veenstra *et al.*, 1998), embora a eficiência de remoção de óleos seja tanto maior quanto maior for a concentração de óleos afluente (Azad, 1976). Segundo Azad (1976) este tipo de separador apresenta remoções médias de CQO na ordem dos 30 %.

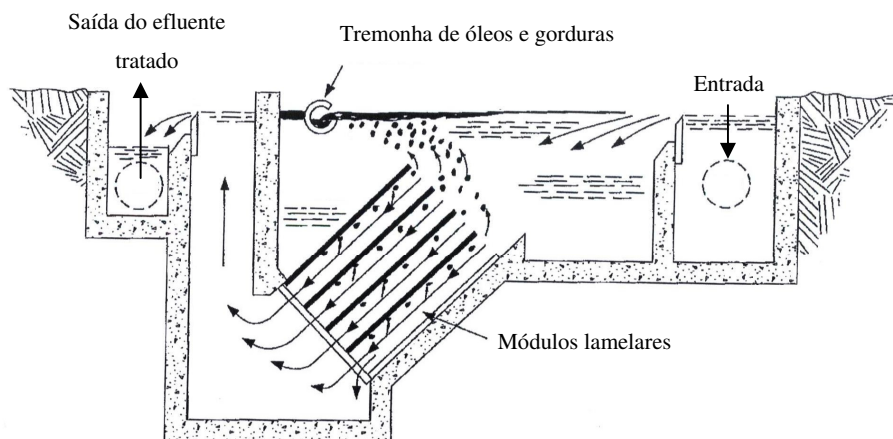
#### b) Separadores PPI e CPI

A eficiência de separação gravítica de óleos depende da relação entre o caudal e a superfície específica, na medida em que quanto menor for esta relação, maior será a eficiência do processo (API, 1990). Nesse sentido, a instalação de módulos lamelares nos separadores de óleos e gorduras, ao diminuir a relação entre o caudal afluente e a área específica, potencia a eficiência de remoção no órgão. Geralmente, as lamelas são instaladas de forma a apresentarem uma inclinação entre 45° e 90°, facilitando a ascensão das partículas de óleo à superfície. Por outro lado, a instalação dos módulos de lamelas permite minimizar os efeitos de curto-circuito hidráulico e a redução da turbulência no separador.

Existem dois tipos principais de separadores lamelares:

- separadores de fluxo cruzado - neste tipo de separador, a alimentação é horizontal. Os óleos acumulam-se na superfície das lamelas e ascendem à superfície, onde são conduzidos até à tremonha de óleos, sendo posteriormente encaminhados para um tanque de armazenamento. Os sólidos acumulados no fundo do órgão são removidos e elevados por intermédio de uma bomba centrífuga, para um classificador de areias;
- separadores de fluxo descendente - neste tipo de separador, a alimentação é vertical. Os óleos acumulam-se nas lamelas superiores, ascendendo à superfície, sendo encaminhados até à tremonha de óleos. Os sólidos retidos nas placas inferiores acumulam-se no fundo do órgão, sendo elevados para um classificador de areias.

Na figura seguinte, apresenta-se um diagrama esquemático de um separador lamelar de fluxo descendente.



**Figura 3.3- Separador lamelar de fluxo descendente (API, 1990)**

A utilização de lamelas possibilita a retenção de partículas de óleo com dimensões mínimas de 60  $\mu\text{m}$  (API, 1990), permitindo atingir concentrações médias de óleos no efluente

tratado de cerca de 50 mg/L (Veenstra *et al.*, 1998), ou seja, em média, cerca de 70% inferiores ao valor obtido à saída dos separadores do tipo API. Zarooni e Elshobagy. (2006) referem eficiências de remoção de 40% e de 37 % para a CBO<sub>5</sub> e CQO, respectivamente.

### c) Flotadores

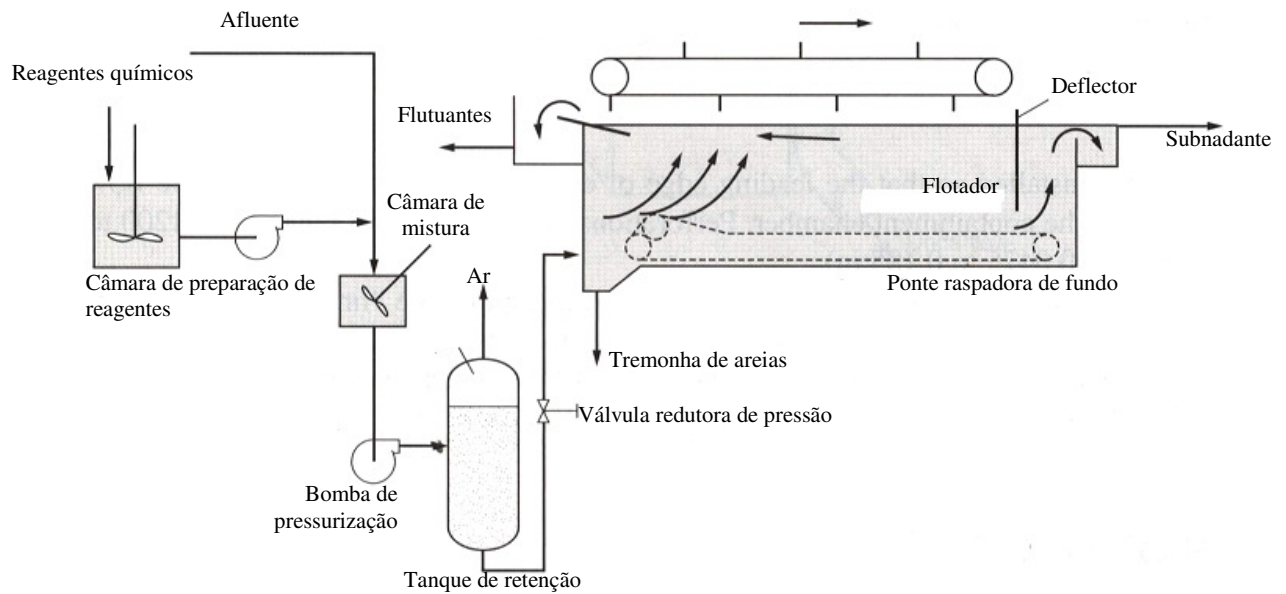
A operação de flotação tem por objectivo separar partículas sólidas de uma fase líquida, fazendo-as ascender à superfície do líquido por introdução de finas bolhas de ar na fase líquida. As bolhas de ar aderem à superfície das partículas que lentamente, ascendem à superfície do líquido, arrastando as partículas às quais aderiram. A flotação apresenta como principal vantagem, relativamente à separação gravítica, o facto de partículas muito pequenas, que ascendem muito lentamente, poderem ser removidas num menor período de tempo.

A flotação é uma operação adequada à remoção de óleos e gorduras, apresentando faixas de eficiência entre 85% e 90% de remoção de óleos (Beychok, 1967, Metcalf e Eddy, 2003 e Veenstra *et al.*, 1998).

Na flotação o ar é dissolvido na água residual pressurizada, seguindo-se a despressurização do efluente até à pressão atmosférica. Em pequenos sistemas, todo o caudal é pressurizado até uma pressão entre 275 kPa e 350 kPa, sendo a adição de ar comprimido efectuada na tubagem de compressão.

Na figura 3.4 apresenta-se um diagrama simplificado do funcionamento de um flotador por ar dissolvido em que todo o efluente é pressurizado.

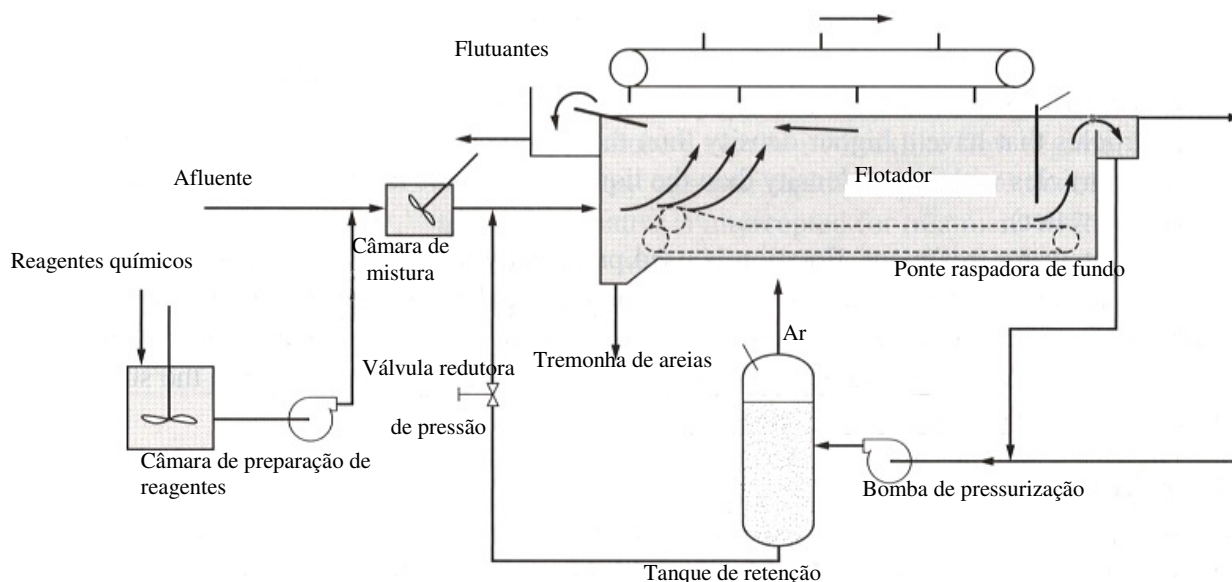




**Figura 3.4 - Flotação por ar dissolvido, com pressurização da totalidade do caudal (Metcalf e Eddy, 2003)**

Em sistemas de maior dimensão, apenas uma fracção (15% a 120%) do caudal que sai do flotador é recirculado, pressurizado e semi-saturado com ar. Essa fracção de caudal recirculado é misturada com o caudal afluente ao flotador à entrada do órgão.

Na figura 3.5 apresenta-se a representação esquemática do funcionamento de um flotador por ar dissolvido em que apenas uma fracção do caudal é pressurizada.



**Figura 3.5 - Flotação por ar dissolvido, com recirculação e pressurização de parte do efluente (Metcalf e Eddy, 2003).**

Em efluentes onde uma fracção significativa de óleos se encontra emulsificada, a separação sólido-líquido pode ser assistida pela adição de reagentes químicos, numa câmara de mistura rápida a montante do flotor, que potencia a agregação das partículas sólidas em suspensão, como sejam sais inorgânicos de alumínio ou de ferro, ou sílica activada. Segundo Welz *et al.* (2007) a utilização de coagulantes permite obter eficiências de remoção de óleos sempre superiores a 91%. Hami *et al.* (2007) reportam eficiências médias de remoção da CQO de cerca de 40 % e de 50 % para a CBO<sub>5</sub>, aumentando este valor para cerca de 80 % para os dois parâmetros, caso seja utilizado carvão activado.

Por outro lado a utilização de químicos leva a um aumento dos custos de exploração e a acréscimo do volume de lamas produzidas. (Cheryan e Rajagopalan, 1998).

### 3.2.2 Oxidação Química

As diversas tecnologias de oxidação química têm sido vulgarmente utilizadas no tratamento de efluentes industriais que não são passíveis de tratamento biológico, ou, também, como complemento dos processos biológicos. O método escolhido depende do objectivo de tratamento, podendo variar entre um tratamento parcial, até à completa mineralização. Na opção de tratamento parcial, é geralmente utilizado para a remoção da fracção dificilmente biodegradável transformando-a em compostos mais facilmente biodegradáveis. A combinação de uma pré-oxidação a montante do tratamento biológico pode levar a um aumento da eficiência de tratamento, comparativamente àquela que seria obtida por cada estágio individualmente (Mantzavinos, 2004). A etapa de oxidação química pode ser realizada de três formas distintas:

- A montante do tratamento biológico – a pré-oxidação deve ser relativamente selectiva, por forma a oxidar os compostos dificilmente biodegradáveis, deixando os compostos mais facilmente biodegradáveis para o tratamento biológico a jusante (Mantzavinos, 2004).
- A montante do tratamento biológico, com recirculação – neste caso, é utilizada uma etapa de filtração a jusante da pré-oxidação, por forma a que as moléculas de maior dimensão (e menos biodegradáveis) fiquem retidas e sejam recirculadas, passando, novamente, pela pré oxidação (Figura 3.6).

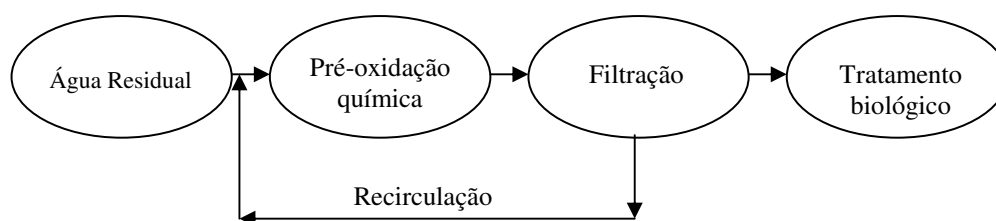


Figura 3.6 – Esquema da pré-oxidação com recirculação (Mantzavinos, 2004).

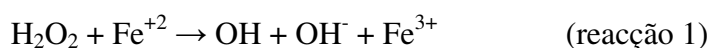
- Oxidação química após tratamento biológico – esta alternativa pode ser utilizada em águas residuais que contêm uma fracção facilmente biodegradável que podem ser removidas biologicamente, permitindo que os compostos de difícil biodegradabilidade sejam removidos quimicamente, após o tratamento biológico.

O agentes oxidantes utilizados podem ser variados, sendo geralmente oxidantes fortes, como o ozono, o peróxido de hidrogénio, o hidróxido de cloro, podendo ainda ser utilizadas diversas enzimas catalizadoras da reacção, nomeadamente, a enzima do rábano selvagem (Wagner e Nicell, 2001), ou a combinação de diversos elementos como é o caso do Reagente de Fenton.

A utilização de peróxido de hidrogénio combinada com a acção da enzima de rábano selvagem permite, segundo Wagner e Nicell (2001) reduções nos valores da CBO<sub>5</sub> e da CQO de 78% e 58% respectivamente, reduzindo-se a toxicidade em cerca de 95%.

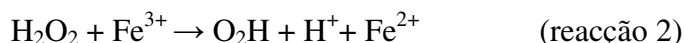
Entre os processos de oxidação química mais comumente utilizados refere-se o recurso ao Reagente de Fenton. Este reagente (Fenton, 1894 in Huang *et al.*, 2001) que resulta da mistura de peróxido de hidrogénio e de um sal ferroso, tem sido muito utilizado na oxidação de diversos compostos orgânicos (Buxton *et al.*, 1988 in Huang *et al.*, 2001), nomeadamente, clorobenzenos, nitrofenóis e aminas aromáticas (Casero *et al.*, 1997, Ewa, 1991, Sedlak e Andren, 1991 in Huang *et al.*, 2001).

Na reacção de Fenton, um grupo hidroxilo é gerado a partir da redução do peróxido de hidrogénio por um ião ferroso (Huang *et al.*, 2001).



No entanto, um dos principais problemas desta reacção é que a presença de Fe<sup>3+</sup> em

solução tende a diminuir a velocidade da reacção, uma vez que a reacção  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  é muito mais lenta (Huang *et al.*, 2001).



Foram recentemente desenvolvidos mecanismos que permitem acelerar a reacção 1, denominados de electro-Fenton. Estes processos podem ser divididos em três tipos distintos:

- o primeiro tipo, que utiliza ião  $\text{Fe}^{2+}$  e peróxido de hidrogénio gerado electricamente (Sudoh *et al.*, 1986, Hsiao e Nobe, 1993, Brillas, 1996 in Huang *et al.*, 2001);
- o segundo tipo, que utiliza peróxido de hidrogénio e iões  $\text{Fe}^{2+}$  produzido pela oxidação de ferro (Pratap e Lemley, 1994, Huang *et al.*, 1999 in Huang *et al.*, 2001);
- o terceiro tipo, apelidado de Fered-Fenton, que utiliza peróxido de hidrogénio e iões  $\text{Fe}^{2+}$  gerados electricamente pela redução de sulfato de ferro ou hidróxido de ferro (Chou *et al.*, 1999 in Huang *et al.*, 2001)

Segundo Huang *et al.*, (2001), a utilização de reagente de Fenton permite reduzir a CQO em cerca de 30%, utilizando para isso cerca de 4 000 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /L e 28 000 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Já a utilização do processo de Fered-Fenton permite atingir eficiências de remoção da ordem dos 89% com uma menor dose de  $\text{Fe}^{2+}$ , tendo chegado a atingir eficiências de 98 %, duplicando a dose de peróxido de hidrogénio.

Em 1999 Huang *et al.* avaliaram qual a eficiência obtida pelo Reagente de Fenton, comparando-o com outras tecnologias de oxidação, tendo sido demonstrada a eficiência superior do Reagente de Fenton. Na tabela seguinte são apresentados os principais resultados obtidos.

**Tabela 3.1 – Principais resultados dos ensaios (Huang *et al.*, 1999).**

<b>Reagente utilizado</b>	<b>Eficiência de redução da CQO (%)</b>
146 mg/L de ozono	0
146 mg/L ozono / 50 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,6
146 mg/L ozono / 100 mg/L de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,8
300 mg hipoclorito de sódio /L	31
600 mg/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / 1 200 mg/L Fe(II)	35
Electro-Fenton	80

### **3.3 Tratamentos biológicos**

A utilização de processos biológicos para o tratamento deste tipo de efluente, permite a redução de custos quando comparados com os tratamentos químicos, existindo diversas instalações à escala real em funcionamento, com elevadas eficiências de remoção (Congram, 1976; Chou e Hynek, 1981 in R.D Tyagi *et al.*, 1993).

Nalguns casos, o efluente apresenta concentrações muito elevadas de poluentes potencialmente tóxicas para o tratamento aeróbio, obrigando à existência de um pré-tratamento anaeróbio, o que permite a redução das cargas afluentes ao tratamento (Malina and Pohlang, 1992 in Lee *et al.*, 2004). Contudo, este tipo de reactor caracteriza-se por um elevado tempo de retenção, o que, face aos caudais geralmente elevados, obriga à existência de um órgão de grandes dimensões.

Por outro lado, a opção por reactores anaeróbios tem ganho alguma popularidade como forma de tratamento, uma vez que apresenta uma série de vantagens, nomeadamente, a redução do consumo energético, dado não ser necessário o fornecimento de oxigénio ao sistema, menor produção de lamas e possível valorização do biogás (Fang e Zhou., 2000).

Os processos aeróbios podem ser materializados fundamentalmente em dois tipos de reactores distintos, reactores de biomassa fixa e reactores de biomassa em suspensão, que se resumem nos capítulos seguintes.

#### **3.3.1 Reactores de biomassa fixa**

Nos reactores de biomassa fixa é utilizado um meio de suporte (pedra, plásticos, pedaços de espuma,...), permitindo que a biomassa se fixe nesse meio de suporte. Os microrganismos depuram a matéria orgânica à medida que o efluente vai atravessando o meio de suporte e contactando com os microrganismos (Qasim, 1999). De acordo com Metcalf e Eddy (2003)

este tipo de reactores pode ser dividido em três tipos distintos: reactores de biomassa fixa não submersos; reactores de biomassa em suspensão com módulos de biomassa fixa e reactores de biomassa fixa submersa.

- Reactores de biomassa fixa não submersos

Os reactores de biomassa fixa não submersos mais comumente utilizados são os leitos percoladores e os discos biológicos. No caso dos leitos percoladores, a remoção da matéria orgânica é efectuada pelos microrganismos que se encontram fixos ao meio de suporte. O ar circula devido às diferenças de temperatura no reactor, o que permite a formação de correntes de convecção (Qasim, 1999). Já os discos biológicos são constituídos por discos metálicos ou de materiais plástico com um espaçamento adequado que permitem, não só, a circulação de água residual, mas também de ar. Os discos estão submersos a 40%, sendo mantida uma velocidade de rotação constante.

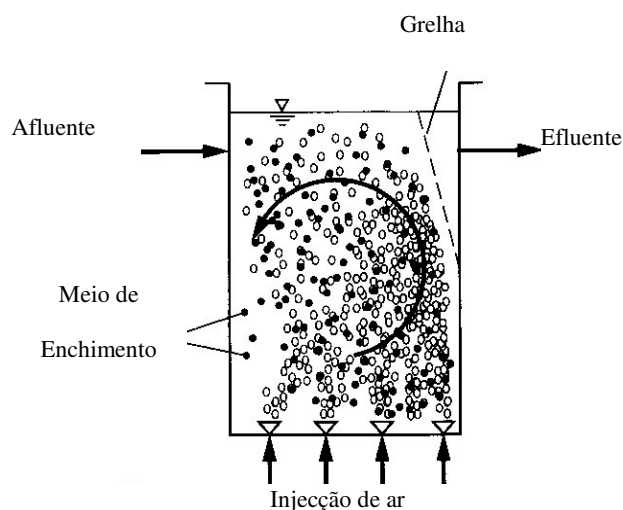
De um modo geral, são processos relativamente estáveis, com baixo consumo energético, permitindo a redução do volume de lamas produzido quando comparado com as lamas activadas clássicas (Qasim, 1999). Tyagi *et al.* (1993) reportam eficiências de remoção de CQO, utilizando espuma de poliuretano entre os discos metálicos funcionando esta como um meio de enchimento poroso, de 88 %, superior à dos discos biológicos tradicionais. Sendo, o desempenho na remoção de fenóis, e hidrocarbonetos igualmente superior ao das lamas activadas clássicas.

- Processos de biomassa em suspensão com módulos de biomassa fixa

A inclusão de módulos de pequena dimensão no interior de um reactor de biomassa em suspensão permite que a biomassa se fixe nesses mesmos módulos. Actualmente, o meio de enchimento mais utilizado é de dimensão relativamente pequena, permitindo a sua suspensão



e o seu movimento em todo o reactor. As principais vantagens deste tipo de reactor estão relacionadas com uma maior estabilidade do sistema, uma produção de lamas inferior, maior capacidade de tratamento e uma maior sedimentabilidade dos sólidos (Metcalf e Eddy, 2003; Jou e Huang, 2005). Na figura seguinte apresenta-se um diagrama esquemático de um reactor de biomassa em suspensão com módulos de biomassa fixa.



**Figura 3.7 – Representação esquemática de um reactor com módulos de biomassa fixa (Metcalf e Eddy, 2003)**

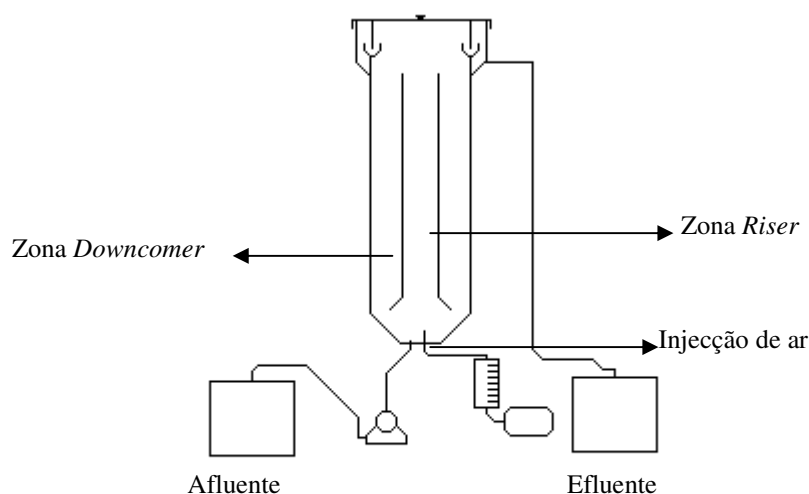
Jou e Huang (2005) optaram por colocar, no interior de um reactor de biomassa em suspensão, um enchimento à base de espuma, o que permite obter concentrações de biomassa da ordem de 8000 mg/L. A eficiência de remoção de CQO no tratamento de um efluente de refinaria foi superior a 85%, tendo registado eficiências de remoção de fenol próximas de 100 %.

Por outro, Park *et al.* (1996) desenvolveram, para o tratamento de um efluente de petroquímica, um reactor de biomassa fixa utilizando três reactores em paralelo tendo instalado em cada um deles um meio de enchimento de elevada área volúmica, com cerca de 400 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. Foram obtidas eficiências de remoção da CQO entre 91% e 97%. Johnson *et al.* (2000) ao instalarem um reactor híbrido a montante de uma linha de lamas activadas

clássicas dedicada ao tratamento de efluentes de refinaria, obtiveram uma eficiência global de remoção de CQO na ordem de 85 %, superior aos 79 % atingidos antes da instalação do reactor híbrido. Tendo a eficiência de remoção de azoto amoniacal passado de 64 % para cerca de 90 %. Sokól (2002) reporta eficiências no tratamento de um efluente de refinaria de cerca de 90 % de remoção de CQO.

- Reactores de biomassa fixa submersa

Este tipo de reactores é caracterizado por serem de fluxo vertical e por não necessitarem de um órgão dedicado à separação sólido-líquido. São exemplo os reactores do tipo *airlift* (Figura 3.8). Segundo Freitas (2000) e Metcalf e Eddy (2003) a sua principal vantagem está relacionada com a baixa área ocupada (cerca de 1/5 a 1/3) quando comparados com as lamas activadas clássicas.



**Figura 3.8 – Diagrama esquemático de um reactor do tipo *airlift* (Adaptado de Furtado *et al.*, 1998 e Stowa, 2006)**

Segundo Freitas (2000), os reactores *airlift* são reactores tubulares divididos em duas zonas distintas: *riser* –onde é injectado o ar e a *downcomer*- na parte oposta. Segundo a disposição destas zonas, os reactores podem ser classificados em dois tipos: *external loop*

*reactor*, onde a câmara *riser* e a *downcomer* estão separadas, e *internal loop reactor*, que inclui a zona *riser* e a zona *downcomer* na mesma câmara (Freitas, 2000). São reactores relativamente compactos, nos quais é facilitando o contacto entre as fases sólida, líquida e gasosa, aumentando a taxa de transferência de oxigénio (H. Dhaouadi *et al.*, M. Gavrilescu *et al.*, A. Cockx *et al.*, J.P Wen *et al.*, F. Kuoching *et al.*, A. Mosquera.corral *et al.*, X.C. Quan *et al.*, in Xianling. 2005), permitindo igualmente uma maior resistência a picos de cargas (Tziotzios *et al.*, 2005). Neste tipo de reactor é utilizado um meio de enchimento que permite a fixação da biomassa, garantindo a existência no reactor de uma concentração de biomassa entre 2000 a 4000 mg/L. A suspensão do biofilme e a mistura completa do reactor são garantidos através da injeção de ar no fundo do mesmo. (Stowa, 2006)

Xianling *et al.* (2005), compararam, num ensaio realizado em laboratório, o desempenho de um reactor do tipo *airlift* com o desempenho de um reactor de lamas activadas no tratamento de efluentes de refinaria piloto tendo obtido as eficiências apresentadas na Tabela 3.2 e em que se obteve um desempenho claramente superior por parte do reactor do tipo *air-lift*.

**Tabela 3.2 - Comparação entre os reactores air-Lift e os reactores de lamas activadas tradicionais**  
(Xianling *et al.*, 2005)

	<b>Reactor <i>Air-liff</i></b>	<b>Lamas activadas</b>
Tempo de retenção hidráulico (horas)	6,5	24
Concentração de CQO no efluente (mg/L)	<100	100 - 120
Concentração de N-NH <sub>4</sub> no efluente (mg/L)	<15	20 - 30
Produção de lama (ton /100 ton de água tratada)	1,8	6,4
Área ocupada (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> de água residual)	16,7	60,8

Segundo Tziotzios *et al.* (2005) este tipo de reactor é também mais indicado do que os reactores de biomassa em suspensão para a remoção de fenol, permitindo a degradação de elevadas concentrações de fenol num menor intervalo de tempo.

### **3.3.2 Biomassa em suspensão**

Os reactores de biomassa em suspensão são aqueles em que os microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica são mantidos em suspensão. Estes processos tanto podem ser aeróbios ou anaeróbios. A mistura existente no reactor de biomassa e de matéria orgânica, é enviada para uma etapa de sedimentação, a partir da qual parte das lamas activadas são recirculadas para montante do reactor biológico (Qasim, 1999 e Metcalf e Eddy 2003). Nos últimos anos tem-se desenvolvido tecnologias, baseadas nas lamas activadas, que introduzem pequenas alterações, seja a nível de equipamento, como o caso dos reactores de membradas, seja a nível do reactor, como é o caso dos SBR (Qasim, 1999).

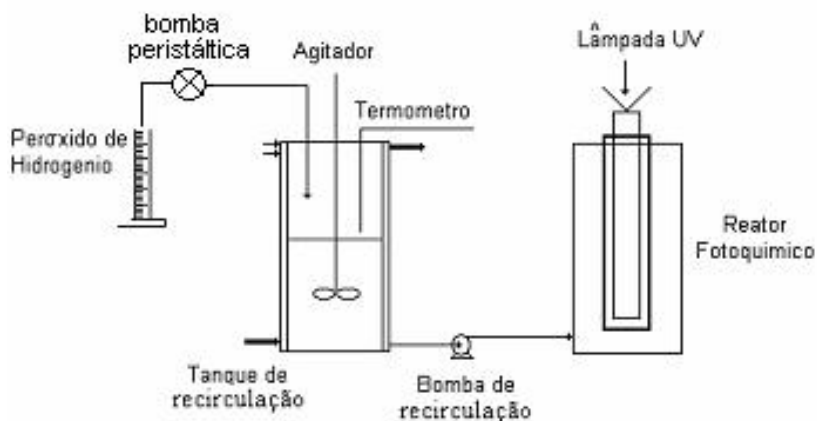
- Lamas activadas

Este tipo de processo, que é muito utilizado no tratamento de águas residuais urbanas, tem sido também utilizado no tratamento de efluentes industriais por permitir a obtenção de eficiências de remoção relativamente elevadas (Beychok, 1967). Neste tipo de reactor a biomassa é mantida em suspensão devido à existência de arejadores e/ou agitadores.

Eckenfelder e Mustarman (1995) reportaram eficiências de remoção para efluentes de petroquímica de cerca de 95 % e de 87 % para a CBO<sub>5</sub> e CQO, respectivamente. Por outro lado, González (2006) avaliou qual a eficiência de remoção da CQO e da CBO de um efluente proveniente de uma unidade de desulfurização de uma refinaria, apresentando elevadas concentrações de sulfuretos, tendo obtido eficiências médias de remoção de CBO<sub>5</sub> de cerca de 98% e de cerca de 86 % da CQO. Já Gerber *et al.* (1979) reportam eficiências de remoção de

CBO<sub>5</sub> entre 78 % e 97 %, e para a CQO entre 52 % e 86 %.

Segundo Barros *et al.* (2004), o tratamento biológico de efluentes de refinaria pode ser reforçado com a utilização de lâmpadas de vapor de mercúrio a montante do reator biológico, conforme diagrama esquemático da Figura 3.9.



**Figura 3.9– Diagrama esquemático (Barros *et al.*, 2004)**

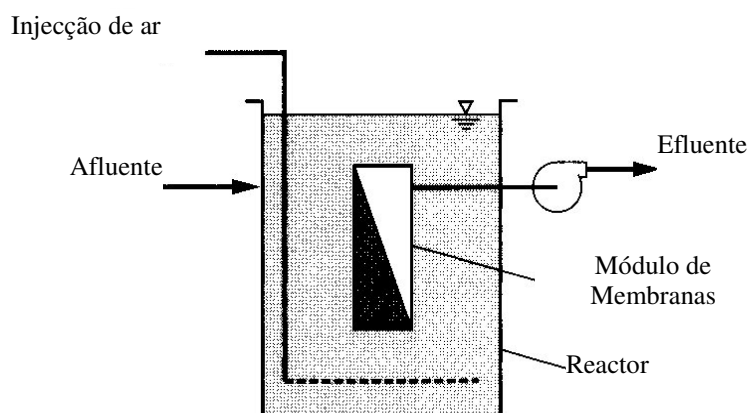
Os resultados mostram que os processos biológicos apresentam uma baixa eficiência na remoção de fenol, da ordem de 50%, enquanto que o processo fotoquímico-biológico apresenta uma eficiência de degradação de fenol, de cerca de 95 % (Barros *et al.*, 2004).

- Reactores com membranas

Os reatores de membranas (MBR) têm sido amplamente utilizados no tratamento de águas residuais domésticas e industriais. É um sistema com um baixo tempo de retenção hidráulica e um baixo índice de produção de lamas (Roest *et al.*, 2000, Sofia *et al.*, 2004, Le-Clech *et al.*, 2005, Rosenberger *et al.*, 2006, Wu *et al.*, 2007, Pollice *et al.*, 2007, in Viero *et al.*, 2008).

A utilização deste tipo de reator no tratamento de efluentes industriais, para além das vantagens em já referidas, é cada vez mais uma opção, uma vez que são sistemas robustos,

permitindo elevadas eficiências de remoção, mesmo em situações de sobrecarga, tanto ao nível de caudal como de cargas (Roeste *et al.*, 2000, Xing *et al.*, 200, in Viero *et al.*, 2008).



**Figura 3.10– Diagrama esquemático de um reator do tipo MBR (Metcalf e Eddy, 2003)**

Um dos pontos mais importantes do tratamento biológico de um efluente é a separação entre a fase sólida e a fase líquida. Segundo Galil e Levinsky (2006) a utilização de membranas para a separação sólido-líquido tem sido adoptada com elevado sucesso, em substituição da separação gravítica, sendo a separação física da fase sólida da fase líquida feita utilizando processos de micro-filtração e ultra-filtração, podendo remover partículas de  $0,5 - 10 \mu\text{m}$  e  $0,005 - 0,5 \mu\text{m}$ , respectivamente (Figura 3.10). Segundo os mesmos autores, a utilização deste tipo de reator também aumenta a remoção de microrganismos, compostos aromáticos clorados, enzimas da celulose, óleos e gorduras, assim como a eliminação de bactérias metanogénicas, originárias da fase anaeróbia do tratamento biológico. Segundo Viero *et al.* (2008), pouco tem sido estudado sobre a aplicabilidade deste tipo de reactores no tratamento de efluentes de refinarias, principalmente no que diz respeito a efluentes com elevadas concentrações de amónia.

Viero *et al.* (2008) realizaram diversos ensaios utilizando reactores com membranas, concluindo que os reactores MBR apresentam uma boa eficiência de remoção de poluentes.

Quando comparados com sistemas de lamas activadas tradicionais, a utilização de reactores com membranas no tratamento de efluentes de refinaria, permite o aumento da eficiência de remoção de CQO em cerca de 17 % e na ordem dos 20 % para o TOC. Autores como Yao-po *et al.*(1998) (*in* Galil e Levinsky, 2006) referem-se a eficiências de remoção na ordem dos 91% de CQO e de cerca de 92% de SST.

Já Galil e Levinsky (2006) obtiveram eficiências de 56%, 94% e 92% para a CQO, CBO e SST, no tratamento de efluentes de refinarias. Por outro lado, Rahman e Al-Malac (2006) obtiveram eficiências, para uma concentração de MLSS no reactor de 5000 mg/L, de remoção de CQO entre 82% a 97%, tendo-se registado o valor médio de 93%. Descendo a concentração de MLSS no reactor para cerca de 3000 mg/L, foi atingida uma eficiência média de remoção de CQO na ordem dos 94%.

- Reactores descontínuos sequenciais (SBR)

Este tipo de reactor utiliza o processo de enchimento-esvaziamento de um reactor com uma fase de mistura completa, onde as fases subsequentes de arejamento e clarificação têm lugar no mesmo orgão. O tratamento ocorre em cinco etapas sequenciais, por ciclos de arejamento, incluindo uma etapa de enchimento, uma etapa de reacção, uma etapa de clarificação, uma etapa de esvaziamento do efluente clarificado e uma etapa de purga de lamas em excesso. A duração de cada uma das etapas é definida em função das condições de afluente, do tipo de efluente a tratar e dos objectivos de qualidade. Segundo Lee *et al.* (2004) e Rubino *et al.* (2003) esta tecnologia apresenta elevadas eficiências, apresentando-se como uma solução para o tratamento de efluentes provenientes de refinarias.

Segundo Metcalf e Eddy (2003), as principais vantagens associadas a este tipo de reaktor incluem:

- instalações compactas;
- não são necessários órgãos dedicados à clarificação;
- flexibilidade de operação;
- decantação a velocidade zero, o que favorece a separação sólido-líquido.

Rubino *et al.* (2003) avaliaram qual a eficiência de remoção de nutrientes, nomeadamente, azoto e fósforo, em duas instalações piloto de reactores sequenciais descontínuos, utilizando biomassa proveniente de uma ETAR de uma refinaria, tendo obtido eficiências de 70 % e de 90 % para o azoto e fósforo respectivamente.

Por outro lado, Lee *et al.* (2004) realizaram ensaios com o objectivo de avaliar a eficiência no tratamento de um efluente proveniente de uma refinaria de petróleo através de dois reactores piloto do tipo SBR com funcionamento em série. Após a aclimatização da biomassa o sistema atingiu eficiências de remoção de CQO na ordem dos 47% no primeiro reaktor e de cerca de 95% no segundo. A eficiência de remoção de óleos registada foi de 99,8% para o primeiro reaktor, apresentando o efluente uma concentração de óleo na ordem das 6 mg/L. Lee *et al.* (2004) concluem que o estudo demonstra que esta tecnologia apresenta elevadas eficiências, apresentando-se como uma possível solução para o tratamento de efluentes provenientes de refinarias. No que diz respeito ao tratamento de efluentes de petroquímicas, Hsu (1986) reporta eficiências superiores às das lamas activadas clássicas, incluindo uma elevada resistência a picos de concentração de fenol. Já Misbahuddin e Farooq (1991) reportam, para um efluente de petroquímica, eficiências de remoção da ordem de 94 % e 87 % para a CBO<sub>5</sub> e CQO, respectivamente.



A presença de carvão activado em reactores de biomassa suspensa do tipo SBR, contribui para a absorção de compostos tóxicos reduzindo, assim, os efeitos inibitórios na biomassa (Maloney *et al.*, 1984, Chozick e Irvine, 1991, Lin e Weber, 1992 *in* Ha e Qishan., 2000). Deste modo, protegem-se os microrganismos de picos de concentrações de elementos tóxicos, permitindo igualmente uma maior concentração de biomassa no reactor, uma vez que funciona como meio de suporte para o crescimento da biomassa devido à sua elevada área específica (Kim *et al.*, 1996, *in* Ha e Qishan, 2000).

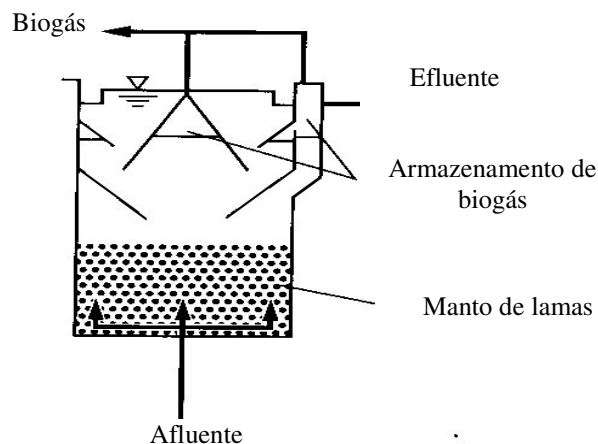
Nesse sentido foi avaliada, por Ha e Qishan. (2000), qual o desempenho de um reactor do tipo SBR no tratamento de um efluente com elevados teores em fenol. De acordo com Ha e Qishan. (2000), a adição de carvão activado leva a uma melhoria da eficiência do processo, sobretudo nos reactores com idade de lamas mais baixa, tendo-se registado, para idades de lamas de três dias, eficiências médias de remoção de CQO na ordem dos 85%, sem adição de carvão activado, e de cerca de 91% com a adição de carvão activado. Para idades de lamas superiores, o aumento de eficiência devido à adição de carvão activado é de cerca de 1%.

### **3.3.3 Reactores Anaeróbios**

Estudos recentes mostraram que os reactores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB) (Lettinga *et al.*, 1980, Fang and Chui, 1993 *in* Fang e Zhou., 2000) são eficientes para a degradação de compostos aromáticos simples, tais como benzoato (Li *et al.*, 1995 *in* Fang e Zhou, 2000)) e o fenol (Fang *et al.*, 1996 *in* Fang e Zhou., 2000). Diversos autores têm sugerido a adição de carvão activado ao reactor, de forma a absorver os compostos tóxicos, bem como servir de suporte ao crescimento da biomassa (Wang *et al.*, 1986, Nakhla *et al.*, 1990 *in* Wang e Zhou, 2000)). Contudo, pouca informação está disponível sobre o tratamento deste tipo de efluentes utilizando unicamente processos biológicos (Fang e Zhou., 2000). De acordo com Metcalf e Eddy (2003), os reactores UASB são considerados como um dos

desenvolvimentos mais notáveis no tratamento anaeróbio.

Na Figura 3.11 é apresentado um diagrama esquemático de um reactor do tipo UASB.



**Figura 3.11- Representação esquemático de um reactor do tipo UASB (Metcalf e Eddy, 2003)**

A alimentação do reactor é efectuada pelo fundo, atravessando o reactor através da biomassa que se encontra no interior deste. São reactores que suportam elevadas cargas volúmicas, com tempos de retenção relativamente baixos, sendo um processo com eficiência já demonstrada em inúmeras instalações (Metcalf e Eddy, 2003).

No sentido de estudar a aplicabilidade dos reactores do tipo UASB, Fang e Zhou. (2000) realizaram ensaios laboratoriais, onde foi avaliada a capacidade de tratamento de um efluente sintético enriquecido com fenol. Fang e Zhou. (2000) concluem que, os reactores UASB são apropriados para remoção de poluentes de fenol, tendo sido atingidas eficiências na ordem dos 90% (concentração inicial 1000 mg/L), com um tempo de retenção de 8 a 12 horas. Os mesmo autores destacam igualmente que, apesar do efeito inibitório que o fenol pode ter sobre a biomassa, a inibição não é permanente, sendo suficiente baixar a concentração no afluente para o sistema recuperar, ou seja, a recirculação do efluente tratado pode contribuir para a redução ou mesmo eliminação deste efeito. Por outro lado, Guyot *et al.*(1990) reportam

eficiências de remoção de cerca de 45 % de CQO no tratamento de um efluente proveniente de um indústria petroquímica.

### 3.4 Outras tecnologias

Desde os anos 1970s têm sido desenvolvidos estudos por vários autores, por forma a avaliar a utilização de outras tecnologias com eficiências superiores na remoção de óleos, nomeadamente a utilização de membranas no tratamento de efluentes com elevadas concentrações em óleos (Bhave, 1991 *in* Zhong *et al.*, 2003), particularmente a utilização de ultra-filtração e osmose inversa. Contudo, esta tecnologia está limitada a caudais relativamente baixos, o que limita a sua aplicação à escala real (Zhong *et al.*, 2003). Outros autores têm avaliado a aplicabilidade de membranas cerâmicas na separação óleo-água, que apresentam diversas vantagens em relação à ultra-filtração/osmose inversa, como uma melhor separação a caudais elevados e uma menor colmatção (Higgins *et al.*, 1994, Ohya *et al.*, 1998 *in* Zhong *et al.*, 2003). Apesar das vantagens, a qualidade obtida não é, geralmente, compatível com os normativos de descarga (Zhong *et al.*, 2002, *in* Zhong *et al.*, 2003), passando a solução pela inclusão de duas operações unitárias em série. Zhong *et al.* (2003) avaliaram o desempenho de um tratamento a um efluente de uma refinaria de petróleo constituído por uma etapa de floculação e microfiltração por membrana cerâmica, tendo verificado que a utilização da etapa de floculação a montante da microfiltração, potencia eficiências de remoção superiores, para além de se reduzirem os problemas operacionais na etapa de microfiltração.

Na Tabela 3.3 apresentam-se os resultados obtidos nos ensaios realizados por Zhong *et al.* (2003), sendo possível verificar que o desempenho da microfiltração antecedida por uma etapa de floculação permite obter um efluente tratamento com menor teor de óleos e de CQO.

**Tabela 3.3– Resultados dos ensaios (Zhong *et al.*, 2003).**

<b>Parâmetro</b>	<b>Microfiltração (J. Zhong <i>et al.</i>, 2002)</b>	<b>Floculação + Microfiltração</b>
Óleos	~35 mg/L	~9
CQO	154 mg/L	10 mg/L

### 3.5 Síntese das eficiências associadas às principais tecnologias de tratamento

Na Tabela 3.4, apresenta-se um resumo das principais eficiências obtidas por diversos autores no tratamento de efluentes provenientes de refinarias, quer à escala laboratorial quer à escala real.

**Tabela 3.4– Tabela resumo das concentrações finais e eficiências de remoção obtidas no tratamento de efluentes de refinarias e petroquímicas**

Tecnologia	CBO <sub>5</sub>	CQO	Fenol	Azoto	Fósforo	Óleos	Referência
Processos físico-químicos							
API	-	30 %	-	-	-	150 mg/L	Azad (1979)
CPI	40 %	37 %	-	-	-	50 mg/L	Zarooni e Elshobagy (2006).
Flotação	50 %	40 %	-	-	-	85 – 90 %	Hami <i>et al.</i> (2007)
Microfiltração	154 mg/L	-	-	-	-	35 mg/L	
Floculação + Microfiltração	10 mg/L	-	-	-	-	9 mg/L	
Oxidação química							
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + catalizador	78 %	58 %	-	-	-		Nicell <i>et al.</i> (2000)
Fenton	-	30 – 35%	-	-	-		Huang <i>et al.</i> (2001)
Fered Fenton	-	80 – 98%	-	-	-		
Hipoclorito	-	31 %	-	-	-		
Processos biológicos							
Disco biológico	-	88 %	-	90 %	-		Tyagi <i>et al</i> (1993).
Módulos de biomassa fixa	-	85 – 97 %	~100 %	90 %	-		Jou e Huang (2005); Park <i>et al.</i> (1998); Johnson <i>et al.</i> (2000); Sokól (2002)
Lamas activadas clássicas	78 – 98 %	52 – 86 %	-	-	-		Eckenfelder e Mustarman (1995); González (2006); Gerber <i>et al.</i> (1979).
MBR	94 %	56 – 97 %	-	-	-		Yao po <i>et al.</i> (1998); Galil e Levinsky (2006)
SBR	87 %	47 – 95 %	-	70 %	90 %	~100 %	Rubino <i>et al</i> (2003); Lee <i>et al.</i> (2004); Misbahuddin e Farooq (1991)
SBR + carvão activado	-	91 %	-	-	-		Ha e Qishan.(2000)
UASB	-	45 %	90 %	-	-		Fang e Zhou.(2000) Guyot (1990)

De análise da informação disponível, importa referir que, apesar das referências à difícil biodegradabilidade deste tipo de efluente, as eficiências obtidas no tratamento biológico

são relativamente elevadas e transversais às várias tecnologias disponíveis. No entanto, face às características dos efluentes de refinarias e petroquímicas, dependentes do tipo e qualidade de crude, as instalações de tratamento deverão ser flexíveis e robustas.

Apesar disso, as eficiências obtidas por tratamento biológico não são, por vezes, suficientes para garantir o normativo de descarga. Assim, uma das formas para atingir os normativos de descarga, passa por incluir uma etapa de tratamento químico após o tratamento biológico. Esta etapa é, geralmente, uma oxidação química. Verificou-se que a combinação de peróxido de hidrogénio com uma enzima catalisadora apresenta bons resultados, porém o custo da enzima pode comprometer a utilização deste processo. A utilização de reagente de Fenton é também uma alternativa, apresentando resultados satisfatórios semelhantes aos da utilização de peróxido de hidrogénio. O uso do reagente Fered-Fenton apresenta eficiências claramente superiores.

Contudo, este tipo de processo obriga a um consumo permanente de reagentes, sendo que de todos os reagentes, o peróxido de hidrogénio se apresenta como sendo o mais acessível, sendo que em termos de exploração, o seu manejo é relativamente simples.

As diversas tecnologias de pré-tratamento, nomeadamente a separação física de óleo promovem alguma remoção de  $\text{CBO}_5$  e de CQO. Apesar das eficiências de remoção serem relativamente baixas, deverão ser levadas em conta aquando da concepção de uma linha de tratamento deste tipo de efluente, principalmente no que diz respeito à remoção da  $\text{CBO}_5$ , uma vez que a sua concentração neste tipo de efluente é relativamente baixa e de extrema importância para o processo biológico.

## **4 Zona Industrial e Logística de Sines**

### **4.1 Indústria petrolífera em Portugal**

A indústria petrolífera nacional está intimamente ligada à publicação da designada “lei do petróleo”, a Lei n.º 1947, de 12 de Fevereiro de 1937, e do respectivo regulamento, o Decreto-Lei n.º 29034, de Outubro de 1938, enquadramento legal que abrangia todo o circuito petrolífero, da prospecção à comercialização dos produtos refinados.

Portugal, ao não dispor de fontes próprias de petróleo, é principalmente um país importador. Este é importado, via marítima, essencialmente de países situados no mar do Norte, da América do Sul, de África Ocidental, e das ex-Repúblicas Soviéticas, sendo apenas uma pequena parte proveniente do Mediterrâneo e do Golfo.

A actividade de refinação de petróleo assume um papel de elevada importância na cadeia do petróleo em Portugal. Actualmente, existem duas refinarias em Portugal: Sines (inaugurada em 1979) e em Matosinhos (inaugurada em 1969). A GALP Energia, S.A. é a proprietária de ambas, detendo o monopólio da refinação em Portugal.

A primeira refinaria existente do país, foi inaugurada em 1937 no Cabo Ruivo, Lisboa, tendo entrado em funcionamento em 1938, tendo sido desactivada em 1993, e a respectiva infra-estrutura desmantelada em 1997, aquando da construção da EXPO 98.

O aparelho refinador nacional é considerado relativamente moderno e complementar, o que o torna competitivo no espaço em que actua. Tal, é potenciado pela procura de refinados no espaço alargado da Península Ibérica, bem como pelas perspectivas positivas que se abrem à actividade refinadora, considerada em franca expansão.

No que diz respeito à “Armazenagem” dos produtos refinados, as duas refinarias constituem importantes entrepostos de armazenagem e possuem todos os requisitos técnicos para proceder à carga para distribuição no mercado de retalho.

O entreposto logístico de Aveiras de Cima – parque de armazenagem e enchimento, a operar desde meados dos anos 90, está ligado a Sines graças a um oleoduto multi-produtos com a extensão de 147 km, que transporta sete produtos de forma sequencial e por ciclos: gasóleo, gasolina super, butano, propano, butano, gasolina s/chumbo 98, gasolina s/chumbo 95, gasóleo, jet A1 e gasóleo.

## **4.2 Zona industrial de Sines**

A Zona Industrial e Logística de Sines (ZILS) é uma vasta plataforma industrial com mais de 1 300 ha para a instalação de empresas, localizada no sul da costa atlântica de Portugal, adjacente ao Porto de águas profundas de Sines, a cerca de 150 km de Lisboa.

Iniciado em 1979, o projecto teve como principal objectivo a criação, no sul de Portugal, de um Complexo Integrado de Indústrias de Base, complementado com um porto de águas profundas, com cerca de 2 000 ha, ali coexistindo diversos terminais petrolíferos e petroquímicos, uma refinaria de petróleo, e um complexo de indústrias químicas e metalomecânicas, a que se juntou, nos anos oitenta, uma central térmica.

Inicialmente gerida pelo Gabinete da Área de Sines, a zona Industrial de Sines, passou, em 1991 para gestão por parte da PGS - Promoção e Gestão de Áreas Industriais e Serviços sendo actualmente da responsabilidade da Global Parques.

Actualmente encontram-se instaladas diversas empresas, de áreas distintas, que se referem na Tabela 4.1.

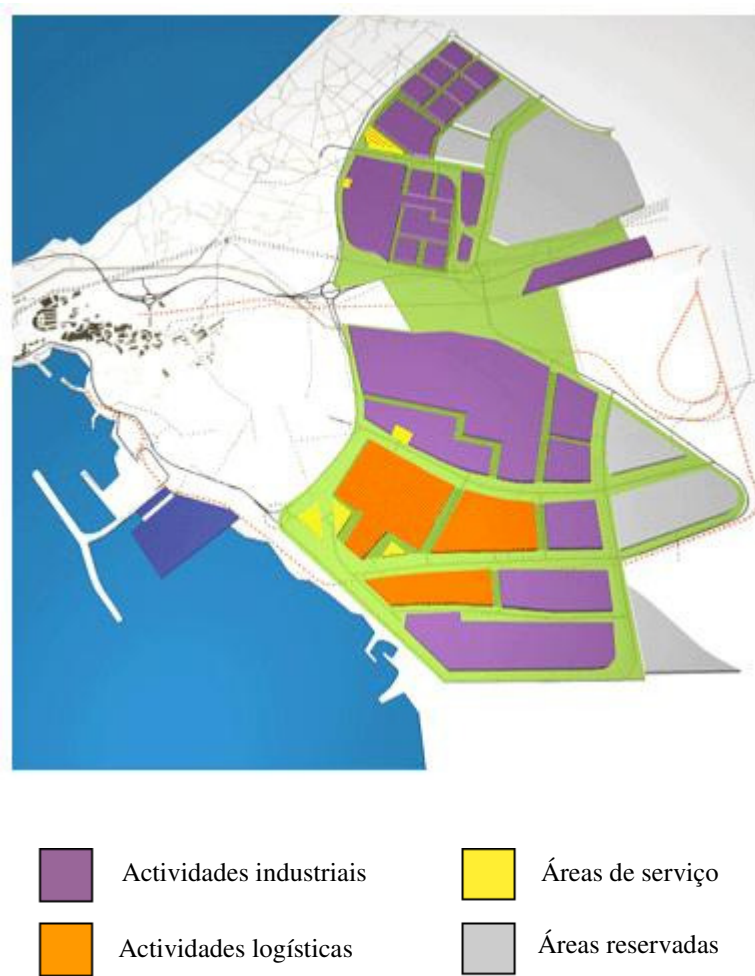


**Tabela 4.1 – Indústrias presentes na Zonas Industrial de Sines (ZILS, 2008)**

<b>Nome da empresa</b>	<b>Ramo de Actividade</b>
Repsol YPF	Petroquímica
Carbogal	Negro de Fumo
C.L.C	Logística de Combustíveis
E.D.P	Central Termoelétrica
Euroresinas	Formaldeídos e Resina
Ibera	Betão Pronto
Metalsines	Metalomecânica
Optimus	Telefones Móveis
SCIAL (Grupo Cimpor)	Cimento
SHELL	Blending de Gasolinas
Petrogal	Refinaria
Recipneu	Reciclagem de Pneus
Vodafone	Telefones Móveis

Está previsto um crescimento das indústrias existentes no Complexo, assim como a fixação de novas indústrias. A REPSOL deverá aumentar a sua capacidade de produção em 40 % até 2011, estando igualmente previsto um aumento da capacidade de produção da refinaria da PETROGAL. Ir-se-á fixar no parque industrial uma nova indústria de fabrico de plásticos derivados de petróleo, a ARTENIUS, que se espera ser uma das maiores fábricas deste género a nível mundial.

Na Figura 4.1 apresenta-se um mapa da zona Industrial de Sines.



**Figura 4.1– Mapa de localização da zona industrial de Sines (Fonte: ZILS, 2008)**

Na Figura 4.1 é possível referenciar várias áreas, designadamente:

- **Áreas de Reserva** – Prevendo e acautelando desenvolvimento futuro, estão garantidas áreas de reserva para espaços industriais e de armazenagem que, pela sua dimensão, permitem a instalação de empreendimentos com mais de 50 hectares e que reclamem maior ou menor proximidade ao porto.
- **Actividades logísticas** – Proporciona lotes até 14ha para a instalação de empresas, prevendo, espaços para a logística Multifuncional, Parques de Distribuição, Centros Logísticos (Especializados e Monocliente) e área Intermodal Dedicada. *Back yard*

para actividades de armazenagem, grupagem e desgrupagem, acondicionamento e montagem, ligados ao Terminal Multimodal e Centro de Transporte de Mercadorias, destinada também a actividades que requeiram armazenagem. Disponibiliza espaços para a criação de Terminais de Contentores de 2ª Linha.

- **Áreas de Serviços** – Reservada para espaços de acolhimento, restauração, estadia, comerciais, zonas para exposições e conferências. Prevêem-se, nomeadamente, escritórios, centros de comunicações, serviços de manutenção, limpeza, segurança e bombeiros.
- **Actividades industriais** – A área reservada às actividades encontra-se dividida em várias zonas. São áreas dedicadas à instalação das mais diversas indústrias, existindo zonas já totalmente infra-estruturadas e outras totalmente disponíveis para a instalação de qualquer indústria. É nestas zonas que se encontram instaladas as principais indústrias, nomeadamente, a PETROGAL, REPSOL e ainda a central termoelétrica da EDP.

## **4.3 Sistema de recolha de efluentes**

### **4.3.1 Considerações prévias**

O sistema de drenagem de águas residuais serve actualmente as indústrias existentes no complexo industrial de Sines, uma fracção urbana correspondente a cerca de 40 % da população de Sines e a população de Santo André. Apresenta-se na Tabela 4.2 uma estimativa das populações actualmente servidas pelo sistema de recolha de efluentes. Na ausência de dados mais recentes, e para estimar a população residente em 2008, teve-se por base as tendências apresentadas nos censos desde 1981, admitindo-se que a população de Sines apresenta uma taxa de crescimento de cerca de 2,17 ao ano.

Por outro lado, face ao comportamento da população de Santo André, com o duplicar da população no intervalo de 1981-1991 e o decréscimo registado nos 1991-2001, admite-se que a população servida actualmente é equivalente à população registada em 1991.

**Tabela 4.2 - Estimativa das populações servidas pelo sistema**

Lugar	População residente			Taxas de crescimento (%)			Taxa adoptada	População estimada (hab.)	População servida (hab.)
	1981	1991	2001	81-91	91-01	81-01		2008	
Cidade de Sines	7.358	9.628	11.303	2,73	1,62	2,17	2,17	13.136	5.255
Freguesia de Santo André	5.778	10.751	10.696	6,41	-0,05	3,13	-	10.751	10.751
TOTAL	13.136	20.379	21.999	-	-	-	-	23.887	16.006

De acordo com a Tabela 4.2, estima-se que a população doméstica servida pelo Sistema de Drenagem e Tratamento de águas residuais de Santo André seja aproximadamente de 16 000 habitantes, correspondendo à cidade de Sines cerca de 5 250 habitantes e cerca de 10 700 habitantes à Freguesia de Santo André.

#### **4.3.2 Descrição do sistema de drenagem e tratamento de águas residuais**

O sistema é constituído, tal como apresentando na Figura I.1 do Anexo I, por:

- cinco estações elevatórias (ZIP1, ZIP2, ZIP3, Carbogal e Euroresinas);
- uma bacia de retenção de emergência, encontrando-se associada uma estação elevatória;
- câmaras de reunião;
- um conjunto de condutas de pressão e colectores em superfície livre, com cerca de 12 km de estação, com diâmetros compreendidos entre 150 mm e 1 500 mm;
- uma estação de tratamento de águas residuais;
- um emissário submarino.

O Sistema, que foi concessionado, nos termos do Decreto-Lei n.º 171/2001, de 25 de Maio, à Águas de Santo André, inclui a drenagem, tratamento e descarga final das águas residuais provenientes das unidades industriais e demais utilizadores situados na plataforma industrial de Sines.

### **4.3.3 ETAR de Ribeira de Moinhos**

#### **4.3.3.1 Considerações gerais**

A estação de tratamento de águas residuais de Ribeira de Moinhos – localizada na margem direita da Ribeira dos Moinhos, a Norte da Vila de Sines – ocupa uma área de 9,2 ha e foi dimensionada para o caudal de 175 000 m<sup>3</sup>/dia (2 m<sup>3</sup>/s), tendo sido executada a primeira fase para um caudal de 45 000 m<sup>3</sup>/dia (0,5 m<sup>3</sup>/s). Os órgãos existentes na obra de entrada (gradagem, trituração e desarenação) foram dimensionados para 1 m<sup>3</sup>/s e o edifício de desidratação de lamas foi construído para o horizonte de projecto.

A estação foi concebida para tratar os efluentes industriais da área de Sines em conjunto com as águas residuais domésticas da Vila de Sines, do então Centro Urbano de Santo André e, eventualmente, de Santiago do Cacém. A instalação, projectada e desenvolvida pela HIDROPROJECTO, S.A. em 1976, entrou em funcionamento em 1980.

Na altura, e face à ausência de dados sobre a qualidade dos efluentes gerados nas indústrias, foram admitidas as seguintes características das águas residuais a tratar:

- 500 mg/L de CBO<sub>5</sub>;
- 30 mg/L de óleos e gorduras.

Correspondendo, em termos de carga diária, a cerca de 22 500 kg/ dia de CBO<sub>5</sub> e cerca de 1 350 kg/ dia de óleos.

Na figura seguinte apresenta-se uma fotografia aérea da ETAR de Ribeira de Moinhos.



**Figura 4.2 – Vista aérea da ETAR de Ribeira de Moinhos (Google Earth, 2008)**

A ETAR foi dimensionada para produzir, à saída e antes do seu lançamento no mar através do emissário submarino, um efluente com uma qualidade, em termos médios caracterizada por:

- 200 mg CBO<sub>5</sub>/L;
- 3 mg/L de óleos e gorduras.

Ou seja, os objectivos de qualidade incluíam, face aos valores considerados em projecto, a remoção de cerca de 60 % da CBO<sub>5</sub> e de 90 % do teor em óleos e gorduras.

#### **4.3.3.2 Objectivos de qualidade**

A qualidade dos efluentes descarregados no Sistema e do efluente descarregado no mar através do emissário submarino, depois de tratado na ETAR da Ribeira dos Moinhos, é regulada pelo Regulamento Geral de Descargas (RGD).

A primeira versão deste instrumento legal, de âmbito regional, foi elaborada no fim da década de setenta do século passado, havendo o compromisso das unidades industriais que se instalaram na Área de Sines nessa época, de cumprir o referido Regulamento.

Na década de 1990, no âmbito da União Europeia, foi publicada legislação que regulamenta a qualidade das descargas de águas residuais, que foi transposta para o direito português através do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, que “Estabelece normas, critérios e objectivos de qualidade com a finalidade de proteger o meio aquático e melhorar a qualidade das águas em função dos seus principais usos” e do Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho (DL 152/97), que “Transpõe para o direito interno a Directiva n.º 91/271/CEE, do Conselho, de 21 de Maio de 1991, relativamente ao tratamento de águas residuais urbanas”.

Tendo-se verificado algumas discrepâncias entre a primeira versão do RGD e a legislação mais recente, tornou-se necessária a compatibilização dos vários documentos reguladores existentes a nível regional e nacional, tendo dado origem a um novo RGD.

Entretanto, já foram estabelecidos novos parâmetros de descarga, mais exigentes que o antigo RGD, tanto ao nível de remoção como na abrangência de parâmetros a cumprir. O normativo de descarga actualmente em vigor é apresentando na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3 – Normativo de descarga em vigor para a ETAR de Ribeira de Moinhos (Hidroprojecto S.A., 2008).**

<b>Parâmetros</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
CBO <sub>5</sub>	% remoção	> 70
CQO	% remoção	> 75
pH	-	6 - 9
Alumínio	mg/L Al	10
Ferro Total	mg/L Fe	2,0
Manganês total	mg/L Mn	2,0
Fenóis	mg/L	0,5
Óleos e gorduras	mg/L	15
Sulfuretos	mg/L S <sup>-</sup>	1,0
Sulfatos	mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2 000
Nitratos	mg/L NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50
Arsénio total	mg/L As	1,0
Chumbo total	mg/L Pb	1,0
Cádmio total	mg/L Cd	0,2
Crómio total	mg/L Cr	2,0
Cobre total	mg/L Cu	1,0
Níquel total	mg/L Ni	2,0
Mercúrio total	mg/L Hg	0,05
Cianetos total	mg/L CN	0,5
Óleos minerais	mg/L	15
Detergentes	mg/L	2,0
Amoníaco	mg/L NH <sub>3</sub>	0,25
Fósforo total	mg/L P	10
Naftaleno	µg/L	1,0

Para os restantes parâmetros, a licença remete para o Anexo XVIII do Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de Agosto, salientando-se, pela sua importância na concepção da linha de tratamento, a imposição do cumprimento de uma concentração no efluente tratado de 15 mg/L N para o azoto total.



#### 4.3.3.3 Normativo de aceitação dos efluentes industriais

Os efluentes provenientes das diversas indústrias existentes no complexo industrial de Sines são obrigados a cumprir vários requisitos antes de serem descarregados no sistema de recolha e tratamento de efluentes de Santo André. É aplicada uma taxa por unidade de volume em função da qualidade que o efluente apresenta. O normativo de descarga está dividido em 4 classes, apresentadas na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4– Classes de descarga no sistema de saneamento de Santo André**

Parâmetro	Classe			
	A	B	Agravada	Descarga penalizante
pH	>6 e <9	>6 e <9	>4,5 e <10	<4,5 e >10
CQO (mg/L)	<600	>600 e <3000	>3000 e <3500	>3500
CBO <sub>5</sub> (20°C) (mg/L)	<180	>180 e <500	>500 e <750	>750
Sólidos suspensos totais (mg/L)	<300	>300 e <1000	>1000 e <1500	>1500
Fenóis (mg/L)	<15	>15 e <40	>40 e <60	>60
Azoto Amoniacal (mg/L)	<65	<125	>125 e <190	>190
Azoto Total (mg/L)	<95	<190	>190 e <285	>285
O&G (mg/L)	<35	>35 e <100	>100 e <150	>150

#### 4.3.3.4 Descrição da linha de tratamento

Apesar de terem sido feitas diversas alterações à concepção original de 1980, as principais operações e processos não sofreram qualquer alteração. É apresentada, neste capítulo, uma descrição das principais operações e processos que têm lugar na ETAR de Ribeira de Moinhos, assim como algumas das alterações realizadas.

O processo de tratamento utilizado é o de lamas activadas, em média carga, cuja linha processual é constituída por:

- tratamento preliminar (gradagem, remoção de areias, trituração, tanque de remoção de óleos e gorduras – TROG e tanque de homogeneização);
- tratamento primário;
- tratamento secundário biológico por lamas activadas em arejamento convencional.

O afluente à ETAR, após medição de caudal por intermédio de um medidor ultrasónico associado a um descarregador *Parshall*, sofre um **tratamento preliminar** constituído por:

- Retenção de sólidos grosseiros por meio de grade de limpeza mecânica (Figura 4.3), instalada em canal de secção rectangular com 1,20 m de largura, existindo em *by-pass* uma grade de limpeza manual;



**Figura 4.3 – Grade mecânica média**

- Retenção de areias em desarenador tronco-cónico (Figura 4.4) de entrada tangencial e classificador de areias associado;



**Figura 4.4. – Desarenador tronco-cónico**

Inicialmente estava prevista a instalação de dois trituradores no canal de obra de entrada, contudo face às características do afluente, os equipamentos foram desactivados e desinstalados.

- A jusante do desarenador encontra-se instalada um equipamento de remoção de sólidos finos, do tipo *Stepscreen*, em aço inoxidável, com malha de 3 mm. A sua instalação é relativamente recente.



**Figura 4.5 - Grade fina do tipo *Stepscreen***

- Tanque de Remoção de óleos e gorduras (TROG) por flotação, com insuflação de ar num tanque de planta rectangular de 26 x 13 m, com um volume de 815 m<sup>3</sup>, equipado com duas pontes raspadoras (Figura 4.6);



**Figura 4.6 – Vista aérea do tanque de remoção de óleos e gorduras.**

- Tanque de homogeneização (Figura 4.7) para diluição das pontas de caudais e cargas características dos efluentes industriais, num tanque rectangular com um volume útil de 3 600 m<sup>3</sup>.



**Figura 4.7– Vista aérea do tanque de homogeneização.**



Originalmente, estava previsto um circuito de recirculação contínua no tanque de homogeneização de forma a evitar a deposição de sólidos. A solução foi abandonada e, actualmente, a homogeneização no tanque é efectuada por intermédio de três agitadores submersíveis. No tanque de homogeneização estão instalados dois medidores de pH, um a montante e outro a jusante.

### **Tratamento primário**

O tratamento primário é realizado em dois decantadores de planta circular equipados com pontes raspadoras de fundo e superfície, com um volume unitário de  $2\,000\text{ m}^3$ , com um diâmetro interior de 26 m e uma altura periférica de 3,9 m (Figura 4.8).



**Figura 4.8– Decantadores primários.**

### **Tratamento biológico**

O tratamento biológico, por lamas activadas, efectua-se em dois tanques de arejamento (Figura 4.9) de planta rectangular com  $46,5 \times 15,5\text{ m}$  e  $3\,200\text{ m}^3$  de volume unitário. Cada

tanque está equipado com três arejadores mecânicos de superfície com uma potência unitária de 50 kW.



**Figura 4.9– Reactor biológico**

A separação sólido-líquido é efectuada em dois decantadores secundários (Figura 4.10) equipados com pontes raspadoras de fundo, com um volume unitário de  $3\,750\text{ m}^3$ , um diâmetro interior de 35 m e uma altura periférica de 3,9 m. Para manter uma concentração adequada de lamas biológicas no tanque de arejamento, parte das lamas depositadas nos decantadores secundários são recirculadas para montante do tanque de arejamento, através de um único circuito de recirculação.



**Figura 4.10 – Decantadores secundários**

### **Tratamento da fase sólida**

As lamas em excesso são encaminhadas para o poço de lamas primárias, de onde são elevadas conjuntamente para o espessador. As lamas mistas são espessadas num espessador de planta circular (Figura 4.11) com uma capacidade de 1 200 m<sup>3</sup>, um diâmetro de 17,9 m e uma altura de 4,5 m. Depois de espessadas, as lamas são bombeadas para desidratação numa centrífuga.



**Figura 4.11 - Espessador de lamas mistas em excesso**

Inicialmente foi previsto e instalado o sistema de desidratação de lamas por intermédio de filtros de vácuo. As lamas depois de filtradas seriam transportadas por intermédio de correias sem fim para uma tremonha, que as descarregava em transporte adequado para deposição final.

Esta operação nunca funcionou porque as lamas contêm muitos óleos emulsionados o que provocava a rápida colmatção das telas e impedia uma boa desidratação. Assim, desde o arranque da ETAR, que aquela instalação de desidratação foi colocada fora de serviço e as lamas espessadas foram transportadas em cisternas para depósito nas lagoas de lamas do aterro sanitário. Assim, foi instalada, em 1993, um sistema de desidratação mecânica de lamas por centrifugação, estando actualmente previsto o reforço desta operação com a aquisição de outra centrífuga.

### ***By-pass* à instalação**

A montante da ETAR, fora da área vedada, existe uma caixa com acesso por tampa metálica onde pode ser accionado o *by-pass* geral à estação.

### **Emissário submarino**

Os efluentes tratados na ETAR da Ribeira dos Moinhos são lançados, por gravidade, no mar, através de um emissário submarino, implantado nos terrenos da margem direita da Ribeira dos Moinhos.

A ligação entre a ETAR e o Emissário é assegurada por intermédio de:

- um colector (escoamento em superfície livre) em poliéster reforçado com fibra de vidro, DN1500, com 460 m de extensão, com ligação à câmara de carga do emissário,



dimensionado para um caudal de  $2 \text{ m}^3/\text{s}$ ;

- uma conduta em pressão (dimensionada para  $2 \text{ m}^3/\text{s}$ ), no mesmo material, DN1100, com 230 m de extensão, compreendida entre a câmara de carga e a câmara de ligação ao emissário (início, propriamente dito, do emissário submarino).

O Emissário Submarino tem um comprimento total de cerca de 2 400 m e um diâmetro interior de 1 100 mm, atingindo uma profundidade de 40 m. É constituído por tubos de aço soldado, com a espessura de 12,5 mm, protegido interiormente por produtos à base de resina epoxy, com a espessura de 0,5 mm e exteriormente por mantas de fibra de vidro impregnados de betume, com a espessura de 6,3 mm e, ainda, uma camada contínua de betão armado, com 15,5 cm de espessura.

## 5 Caracterização quantitativa e qualitativa o efluente da ETAR de Ribeira de Moinhos

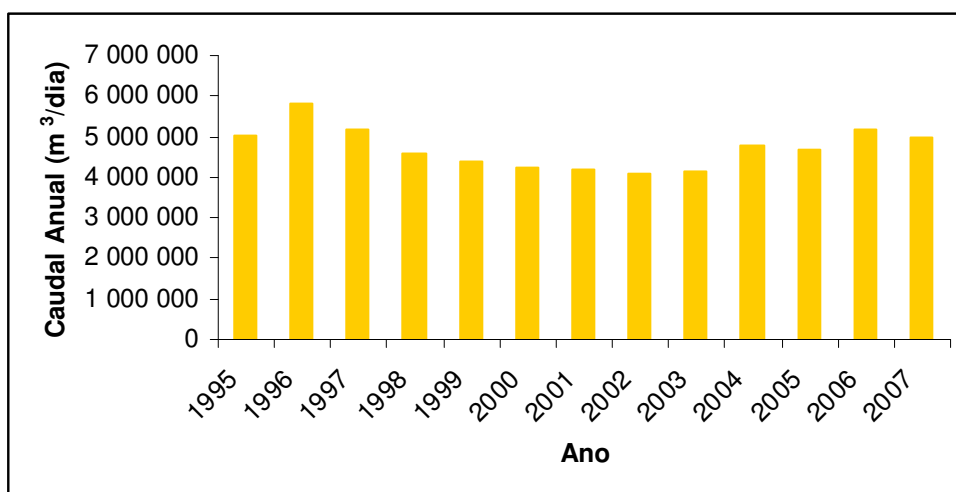
### 5.1 Caracterização quantitativa

De acordo com os dados fornecidos pela Águas de Santo André, relativos à exploração do sistema no anos de 2007 e 2008, é apresentada na Tabela 5.1, a contribuição das principais indústrias existentes na zona industrial de Sines para o sistema de recolha e tratamento de efluentes.

**Tabela 5.1 – Contribuição quantitativa das várias fontes industriais.**

		PETROGAL	REPSOL	EURORESINAS	CARBOGAL	Outros	E.E Zona 1	Aterro	TOTAL
Caudal médio afluente	L/s	54,4	31,3	2,8	1,8	1,0	0,0	0,1	-
	m <sup>3</sup> /h	195,8	112,7	10,1	6,5	3,6	0,1	0,3	-
	m <sup>3</sup> /dia	4700	2704	242	156	86	261	8	8157

Na Figura 5.1 encontra-se uma representação gráfica do caudal médio anual registado entre os anos de 1995 e 2007, sendo representado na Figura 5.2 o caudal médio diário registado mensalmente, no mesmo período.



**Figura 5.1– Variação do caudal anual de água residual afluente à ETAR de Ribeira de Moinhos**

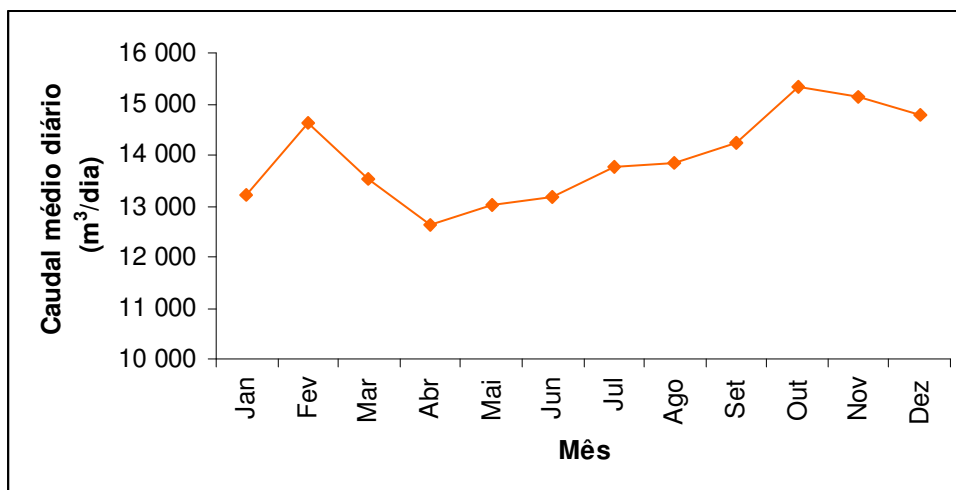


Figura 5.2 - Caudal diário e médio diário de água residual afluyente à ETAR de Ribeira de Moinhos

## 5.2 Caracterização qualitativa

### 5.2.1 Efluentes com origem nas principais indústrias

Na Tabela 5.2 é apresentada uma caracterização qualitativa média dos efluentes gerados em cada indústria, resultado dos dados de exploração do sistema nos anos de 2007 e 2008, disponibilizados pela Águas de Santo André.

Por outro lado, na Tabela 5.3 encontram-se as cargas média diárias geradas por indústria, assim como a sua contribuição relativa.

**Tabela 5.2 – Caracterização qualitativa dos efluentes gerados por indústria.**

Indústria	Valor	pH	SST	CQO	O&G	Fenóis	Sulfuretos	CBO <sub>5</sub>	N-NH <sub>3</sub>	NT	CBO <sub>5</sub> /CQO	CBO <sub>5</sub> /N
		-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		
PETROGAL	min.	5	19	160	3,75	0,25	0,05	49	31,00	29	-	
	méd.	7	86	398	42,18	2,48	4,62	130	56,79	64	0,24	2,0
	máx.	8	362	950	337,50	79,50	37,50	278	113,50	112	-	
	Per80	7,6	97	520	40	1,2	7,9	150,0	90,3	100,0		
REPSOL	min.	8	8	79	0,39	0,01	0,03	3	0,12	10	-	
	méd.	8	42	224	2,30	0,19	1,19	34	8,79	20	0,20	1,7
	máx.	9	613	1461	21,85	42,63	42,65	255	63,00	69	-	
	Per80	8,5	57,0	299,2	4,0	0,4	0,3	59,4	9,5	24,2		
EURORESINAS	min.	7	42	286	0,12	0,03	0,03	62	9,35	70	-	
	méd.	8	261	963	3,66	2,21	0,08	178	118,38	383	0,18	0,5
	máx.	9	2924	2832	92,50	64,50	2,77	524	484,50	757	-	
	Per80	8,2	245,2	814,2	4,2	0,8	0,0	219,6	271,2	609,4		
CARBOGAL	min.	7	5	19	0,03	0,01	0,03	2	0,08	9	-	
	méd.	8	84	253	1,98	0,12	1,09	29	4,93	37	0,12	0,8
	máx.	9	3141	8191	44,89	4,79	11,53	205	40,00	138	-	
	Per80	8,2	121,4	284,4	4,6	0,1	0,3	61,6	8,0	95,8		

**Tabela 5.3 – Cargas médias diárias geradas nas principais indústrias**

Indústria		SST	CQO	Óleos Total	Fenóis	Sulfuretos	CBO <sub>5</sub>	N-NH <sub>3</sub>	NT
PETROGAL	Kg/dia	404	1871	198	12	22	611	267	301
	% do total	68%	68%	96%	92%	86%	81%	83%	66%
REPSOL	Kg/dia	114	606	6	1	3	92	24	54
	% do total	19%	22%	3%	4%	13%	12%	7%	12%
EURORESINAS	Kg/dia	63	233	1	1	0	43	29	93
	% do total	11%	8%	0%	4%	0%	6%	9%	20%
CARBOGAL	Kg/dia	13	39	0	0	0	5	1	6
	% do total	2%	1%	0%	0%	1%	1%	0%	1%
TOTAL	Kg/dia	594	2749	206	13	25	751	320	453

## 5.2.2 Caracterização do afluente bruto

No âmbito do estudo que está a ser desenvolvido pela HIDROPROJECTO, relativo à ampliação da ETAR de Ribeira de Moinhos foi realizada uma campanha extensa e completa ao efluente bruto<sup>1</sup>, a qual permitiu identificar os principais problemas e características do afluente bruto.

<sup>1</sup> Informação não disponibilizada

## **6 Principais problemas associados ao funcionamento da ETAR de Ribeira de Moinhos**

### **6.1 Principais problemas do efluente e do afluente bruto**

Pela análise da Figura 5.1 é possível verificar que o caudal anual afluente à ETAR tem variado entre um valor máximo de 5 827 720 m<sup>3</sup> registado em 1996 e um mínimo de 4 098 782 m<sup>3</sup> registado em 2002. A partir do ano de 2004 o caudal máximo afluente registou um aumento, uma vez que foi nesse ano que o emissário de ligação da cidade de Sines ao sistema entrou em funcionamento.

Pela análise da Figura 5.2 verifica-se que o caudal médio diário apresenta uma variação relativamente elevada, tendo o valor máximo de 15 344 m<sup>3</sup>/dia sido registado no mês de Outubro e o valor mais baixo de 12 642 m<sup>3</sup>/dia registado em Abril. O valor de caudal médio registado ao longo do ano foi de aproximadamente 14 000 m<sup>3</sup>/dia, sendo cerca de 70 % inferior ao caudal considerado em projecto.

De acordo com a informação fornecida pela Águas de Santo André, o sistema regista um caudal médio de infiltração de cerca de 15 %, o que corresponde a cerca de 2 100 m<sup>3</sup>/dia. Face a estes dados e à caracterização do efluente industrial, verifica-se que, as indústrias apresentadas na Tabela 5.1 contribuem para cerca de 73% do caudal médio diário sem infiltração, ou cerca de 66 %, caso de considere apenas a REPSOL e a PETROGAL. Considerando o caudal médio de infiltração, o caudal médio industrial corresponde a cerca de 58 % do caudal médio diário afluente à ETAR de Ribeira de Moinhos. Face a estes resultados admite-se que a qualidade do afluente bruto da ETAR de Ribeira de Moinhos seja maioritariamente condicionada pelas indústrias.

Dos resultados de exploração, apresentados na Tabela 5.3, verifica-se que das indústrias analisadas, a PETROGAL é aquela que contribui com maior carga média diária em todos os parâmetros, contribuindo com mais de 80 % da carga total de fenóis, óleos, sulfuretos, CBO e azoto amoniacal. As contribuições da PETROGAL em termos de SST, CQO e azoto total são próximas a 70%. Destaca-se igualmente a contribuição da ordem de 20 % da carga total de azoto proveniente da EURORESINAS o que, face ao baixo caudal, revela um efluente extremamente concentrado.

Verifica-se que o efluente proveniente da refinaria da PETROGAL apresenta elevadas concentrações de sulfuretos, amónia, fenóis e óleos, todos poluentes típicos de efluentes de refinaria. A indústria petroquímica da REPSOL também apresenta concentrações relativamente elevadas dos poluentes já referidos, contudo inferiores às da PETROGAL.

Analisando os principais indicadores de tratabilidade, nomeadamente, as relações  $CBO_5/CQO$  e  $CBO_5/N$  verifica-se que os valores registados são baixos, afastando-se bastante dos valores típicos encontrados nos efluente urbanos de 0,4 a 0,6 para a relação  $CBO_5/CQO$  e de 6 para a relação  $CBO_5/N$  (Metcalf e Eddy, 2003), o que, face à significativa contribuição industrial, mesmo considerando a mistura de efluente urbano correspondente a cerca de 16 000 habitantes, terá implicação na qualidade do afluente bruto da ETAR de Ribeira de Moinhos.

Tentou-se identificar a causa para os baixos valores de  $CBO_5/CQO$  registados no efluente da PETROGAL, uma vez que os valores deste rácio não estão em concordância com os valores apresentados por diversos autores para efluentes brutos de refinarias, nomeadamente os referidos por Wagner e Nicell (2001), Hudson *et al.* (2001), Demirci *et al.* (1998), Liu *et al.* (1996) e Haddad *et al.* (2007), sempre iguais ou superiores a 0,4 e segundo Park *et al.* (1996) da ordem de 0,26. Por outro lado, González (2006) referenciou valores da ordem de

0,36 após separação gravítica de óleos por um separador do tipo API.

Deste modo, a diferença entre os rácios  $CBO_5/CQO$  encontrados na literatura e os rácios do efluente da PETROGAL poderá ser devida ao pré-tratamento que a PETROGAL realiza nas suas instalações, o que, por um lado pode estar a contribuir para a redução do teor em óleos e fenóis, mas por outro, ao consumir  $CBO_5$  está a contribuir para um desequilíbrio qualitativo do afluente bruto.

Apesar de se ter contactado a PETROGAL não foram fornecidos dados relativos às eficiências obtidas no pré-tratamento, assim como a caracterização do efluente antes do pré-tratamento, impedindo a análise das eficiências obtidas nessa instalação. Contudo, foi fornecida uma descrição da linha de tratamento (ANEXO II). Esta linha de pré-tratamento é constituída por uma fase de separação de óleos e gorduras em separadores do tipo API e CPI, bacias de armazenagem e um tratamento primário constituído por flotação e oxidação. Apesar da falta de dados sobre as eficiências de remoção no pré-tratamento realizado pela PETROGAL, e segundo a revisão bibliográfica, admite-se que os diversos pré-tratamentos realizados promovem uma remoção mais acentuada da  $CBO_5$  em relação à  $CQO$ . Ou seja, para cumprirem o normativo de aceitação menos penalizante por parte das Águas de Santo André, promovem elevadas remoções de  $CQO$  e consequentemente maiores remoções de  $CBO_5$ , contribuindo assim para uma relação  $CBO_5/CQO$  desfavorável ao tratamento biológico. Admite-se, também, que a relação  $CBO_5/N$  sai prejudicada pelo pré-tratamento, uma vez que a remoção de compostos azotados no tipo de tecnologia empregue deverá ser mínima.

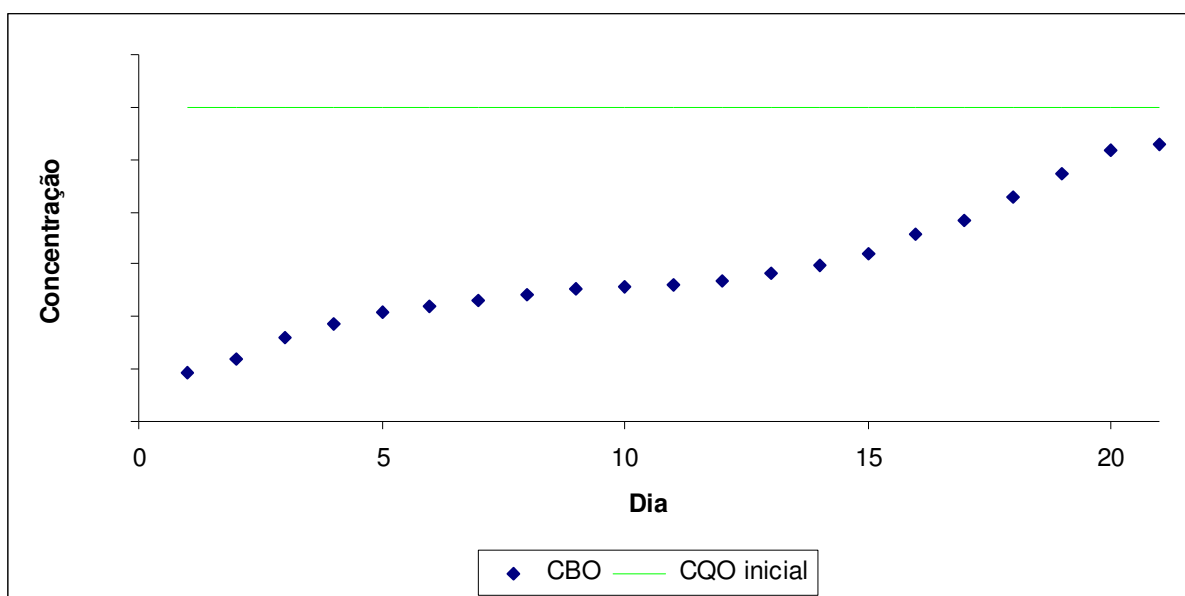
Por outro lado, ao analisar as concentrações máximas de  $CBO_5$  e  $CQO$  permitidas no normativo de aceitação para a Classe A (Tabela 4.4), verifica-se que o rácio de  $CBO_5/CQO$  tem o valor de 0,3, inferior a 0,5, valor considerado a partir do qual um efluente é de fácil

biodegradabilidade. Situação semelhante se verifica para o rácio máximo de  $\text{CBO}_5/\text{N}$  da ordem de 2,6, abaixo do valor de 6 referido por Metcalf e Eddy (2003) como típico de um efluente urbano, podendo pôr em causa uma desnitrificação efectiva, no caso desta ser exigida. Assim, parece que o actual normativo tem um efeito contrário ao que seria de esperar, uma vez que leva à descarga de efluentes com relações  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  e  $\text{CBO}_5/\text{N}$  desfavoráveis ao tratamento biológico, comprometendo a sua eficiência.

Observou-se igualmente uma grande amplitude entre as concentrações mínimas e máximas, registando-se uma variação de cerca de 250 % para as concentrações de CQO no afluente bruto, revelando que a qualidade do afluente da ETAR de Ribeira de Moinhos é muito variável, sendo que a análise dos valores médios poderá mascarar a realidade da qualidade do efluente que é tratado na ETAR. Esta elevada amplitude de valores dos principais poluentes dificulta a exploração e operação do sistema, obrigando a um acompanhamento permanente das condições de afluência e de operação do sistema. Contudo, apesar dos picos registados, os valores médios e do percentil 80 das grandes indústrias encontram-se dentro da Classe A do actual critério de aceitação dos efluentes no sistema de drenagem e tratamento de águas residuais de Santo André.

Verificou-se, com base nos resultados obtidos nos ensaios de biodegradabilidade realizados no âmbito da remodelação da ETAR de Ribeira de Moinhos, os quais como já referido no capítulo 5.2.2 não podem ser apresentados, que as curvas de CBO ao longo dos 21 dias de ensaio apresentavam um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 6.1





**Figura 6.1 – Exemplo de um comportamento de um ensaio de biodegradabilidade a 21 dias**

Apesar da contribuição para a ETAR ser maioritariamente industrial, com os efluentes a apresentarem valores do rácio  $CBO_5/CQO$  longe dos valores típicos de um efluente urbano, a opção por um tratamento biológico por lamas activadas em baixa carga com idade de lamas superiores a 20/25 dias poderia permitir atingir eficiências de remoção satisfatórias. Verifica-se ainda que os valores da  $CBO_{21}$  tendem a aproximar-se dos valores de CQO. Este facto indica que os microrganismos ao fim de algum tempo de residência no sistema, acabam por conseguir decompor os compostos orgânicos mais dificilmente biodegradáveis.

Por outro lado, face às características do afluente à ETAR da Ribeira dos Moinhos, com concentrações de azoto bastante elevadas e relações  $CBO_5/N_t$  baixas (que obrigariam ao doseamento de uma fonte exógena de carbono para efeitos de desnitrificação, para além do facto de serem necessárias condições de anoxia nos reactores biológicos), e às características do processo de tratamento (lamas activadas em regime de média carga, com idades de lamas relativamente baixas) não é possível garantir o cumprimento dos requisitos de qualidade relativos a compostos azotados.

## 6.2 Limitações da instalação

Face à actual linha de tratamento instalada verifica-se que alguns equipamentos se encontram desactualizados, com deficientes rendimentos ou que não são os mais apropriados para o tratamento deste tipo de efluente, consequência da ETAR ter sido concebida há cerca de 30 anos.

A ETAR da Ribeira de Moinhos foi dimensionada para tratar um caudal afluente de  $0,50 \text{ m}^3/\text{s}$ , recebendo actualmente cerca de  $0,16 \text{ m}^3/\text{s}$ , encontrando-se sobredimensionada. Em termos de carga de  $\text{CBO}_5$ , o valor registado actualmente corresponde a cerca de 15 % do valor considerado no projecto inicial. Por outro lado, os critérios de dimensionamento utilizados foram a  $\text{CBO}_5$  e o teor em óleos e gorduras, o que é claramente insuficiente face às especificidades deste tipo de efluente.

A instalação de uma grade fina após a etapa de desarenação revela-se inadequada, uma vez que a gradagem deveria ser colocada a montante desta. Contudo, face ao invulgar teor de escamas de peixe afluente à instalação, admite-se que devido às suas propriedades de fluabilidade estas não fiquem retidas no desarenador, podendo justificar a colocação da grade fina do tipo *step-screen* na actual posição. Por outro lado, e uma vez que a maioria do afluente é elevado até à ETAR, tendo passado por uma operação de gradagem em cada estação elevatória, a instalação da grade grossa poderia ser dispensável.

O tempo de retenção hidráulico associado ao tanque de homogeneização é da ordem das 6 horas para o caudal médio diário, o que pode contribuir para a alteração das características qualitativas do afluente, repercutindo-se no tratamento biológico.

O baixo teor de sólidos que o afluente apresenta relativamente aos valores apresentados por Metcalf e Eddy (2003) como típicos para um efluente urbano na ordem das  $1\ 200 \text{ mg/L}$ ,

indica que a operação de decantação primária actualmente existente poderá ser dispensável, permitindo recuperar cerca de 20 % a 30 % da  $\text{CBO}_5$  (Metcalf e Eddy, 2003) removida nesse órgão, aumentando a carga média diária afluente ao reactor biológico, beneficiando o processo biológico.

O próprio envelhecimento da instalação mais concretamente das turbinas de arejamento superficial dos reactores biológicos impede que a transferência de oxigénio seja suficiente, afectando a eficiência do processo biológico, principalmente no que diz respeito à remoção da CQO.

Verifica-se igualmente que face à quantidade de óleos afluente à ETAR o tanque de remoção de óleos e gorduras (Figura 4.6) apresenta uma eficiência de remoção reduzida, não removendo uma quantidade suficiente de óleos por forma a impedir que estes afluam ao reactor biológico, sendo habitual a formação excessiva de espuma no reactor biológico, como se pode verificar pela Figura 6.2. Segundo Gerardi (2003) a formação excessiva de espuma leva a uma perda de eficiência do processo, aumentando os custos de operação da ETAR.



**Figura 6.2 - Formação excessiva de espuma no reactor biológico**

A escolha do tipo de equipamento para a remoção de óleos deve ser bem estudada, devendo a escolha dos equipamentos ser feita em função do teor de óleos no efluente, assim como o desempenho que estes órgãos apresentam. A sequência de um separador API ou CPI e um flotador correctamente dimensionado deverá permitir a obtenção de um efluente com uma concentração de óleos compatível com o tratamento biológico.

A concepção da ETAR de Ribeira de Moinhos, mais concretamente no que diz respeito ao reactor biológico e à decantação secundária, apresenta algumas limitações, nomeadamente com a recirculação das lamas limitada a 140 m<sup>3</sup>/h, o que corresponde a cerca de 25 % do Q<sub>md</sub>. Este facto, como se pode verificar na Tabela 6.1, embora permita relações F/M em concordância com os valores constantes na bibliografia, não garante uma concentração de sólidos voláteis em suspensão suficiente para a matéria em suspensão, podendo indicar uma concentração insuficiente de microrganismos face à matéria em suspensão e, consequentemente, não ser suficiente para atingir o máximo desempenho do reactor biológico.

**Tabela 6.1 – Condições de funcionamento dos reactores biológicos (Hidroprojecto S.A., 2004)**

	Março	Abril	Junho	Julho	Agosto	Valores de Referência
<b>RB<sub>1</sub></b>						
SSV/MS	0,51	0,47	0,44	0,56	0,57	0,7
F/M (kg CBO <sub>5</sub> /kgSVS/dia)	0,49	0,61	0,51	0,27	0,36	0,2 – 0,5
<b>RB<sub>2</sub></b>						
SSV/MS	0,48	0,48	0,40	0,46	0,43	0,7
F/M (kg CBO <sub>5</sub> /kgSVS/dia)	0,63	0,59	0,64	0,53	0,47	0,2 – 0,5

Contudo, apesar da insuficiente recirculação de lamas e do envelhecimento das turbinas de arejamento, as eficiências de remoção encontram-se dentro dos valores encontrados na bibliografia no tratamento por lamas activadas deste tipo de efluente. Os valores de CBO<sub>5</sub> no efluente depurado permitem cumprir o normativo de descarga em vigor. No entanto regista-se

um incumprimento no que diz respeito à remoção mínima exigida no normativo de descarga para a CQO, embora os valores registados se aproximem do limite inferior das eficiências apresentadas na Tabela 3.4 para a tecnologia de lamas activadas.

Os órgãos responsáveis pela decantação secundária são constituídos por dois decantadores de planta circular com diâmetro de 35 metros com pontes raspadoras tradicionais. Segundo Degrémont (1989) é comum a utilização de pontes auto-aspirantes para decantadores com diâmetros superiores a 20 metros. A utilização deste tipo de pontes permite reduzir a extracção de lamas ao longo de toda a soleira dos decantadores, evitando a formação de um manto de lamas pouco espesso e de altura elevada. Admite-se, pelas razões apresentadas em epígrafe, que face à dimensão dos decantadores secundários, o tipo de ponte raspadora actualmente utilizada não é o mais adequado.

Relativamente ao tratamento da fase sólida, verifica-se os óleos e gorduras extraídos dos TROG são, após extracção gravítica deste órgão, elevados para armazenamento num contentor (Figura 6.3).



**Figura 6.3 - Extracção de óleos dos TROG**

Contudo, a extracção dos óleos do contentor é dificultada pelas características físicas e químicas destes, sendo igualmente registadas avarias frequentes no equipamento de bombeamento.

O espessamento gravítico das lamas primárias e secundárias não se revela uma boa opção, uma vez que face à elevada concentração de óleos no afluente da ETAR de Ribeira de Moinhos, juntamente com a baixa eficiência do TROG, as lamas têm elevados teores de óleos. Tal facto, como se pode verificar na Figura 4.11, dificulta o espessamento gravítico das lamas, uma vez que no espessador, devido à densidade dos óleos ser inferior à densidade da água, parte das lamas tende a acumular-se à superfície do órgão, formando uma crosta.

Adicionalmente, as operações de espessamento e de desidratação de lamas, face às características do afluente, com teores de óleos bastante significativos e que não são eficientemente removidos nos órgãos dedicados, não garantem siccidades de lamas elevadas. Mesmo após a desidratação, as lamas continuam a apresentar características oleosas, o que limita o seu destino final, uma vez que dificultará a sua possível valorização.

## 7 Conclusões

Embora sejam feitas referências à difícil biodegradabilidade de efluentes com origem na indústria petrolífera, o tratamento biológico utilizado neste tipo de efluente permite, não só, atingir eficiências de remoção de  $\text{CBO}_5$  e CQO relativamente elevadas, como também uma remoção satisfatória dos poluentes característicos deste tipo de indústria. As eficiências atingidas são transversais às várias tecnologias referidas, não se destacando nenhuma em particular.

A ETAR de Ribeira de Moinhos é caracterizada por cerca de 73 % do seu afluente ser proveniente de indústrias localizadas no complexo industrial de Sines, principalmente com origem numa refinaria e numa petroquímica. Este facto, juntamente com as características dos diversos efluentes industriais com relações  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  e  $\text{CBO}_5/\text{N}$ , longe das características constantes na bibliografia típicas de um efluente de facilmente biodegradável, dificulta o seu tratamento.

Após a análise do normativo de descarga a que as indústrias estão sujeitas, verificou-se que a classe menos penalizante para as indústrias – Classe A, permite descargas de efluentes com relações  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  e  $\text{CBO}_5/\text{N}$  longe das constantes na bibliografia como ideais para o tratamento biológico.

No entanto, a ligação à ETAR de Ribeira de Moinhos de efluentes provenientes de núcleos urbanos deverá contribuir para um equilíbrio das características do efluente industrial. Por outro lado, dado que apenas 30 % do caudal médio diário é proveniente da malha urbana, este não deverá ser suficiente para aproximar as características do afluente bruto das ideais para o tratamento biológico.

Deste modo, e uma vez que é possível separar o afluente urbano do afluente industrial, os

pré-tratamentos realizados deveriam ser distintos, por forma a promover uma baixa remoção de  $\text{CBO}_5$  do afluente urbano aumentando a carga de  $\text{CBO}_5$  afluente ao tratamento biológico, permitindo que a relação  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  à entrada do reator biológico se aproxime o mais possível dos valores típicos de efluentes urbanos.

Complementarmente, a opção por um tratamento biológico com idades de lamas superiores a 20/25 dias poderá permitir atingir níveis de remoção satisfatórios, não parecendo que o baixo valor da relação  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  invalide o tratamento por via biológica. Por outro lado, face à elevada variabilidade das características dos efluentes industriais o tipo de tecnologia utilizada no reator deverá apresentar bastante flexibilidade e resistência a picos de caudal e de carga.

Conclui-se que, de acordo com a informação disponível nos relatórios de exploração, da informação recolhida nas diversas visitas ao local, o Sistema de Drenagem e Tratamento de efluentes de Santo André apresenta diversas falhas, nomeadamente:

- o actual critério de aceitação imposto pela entidade gestora, poderá estar a contribuir para o desequilíbrio qualitativo do afluente bruto à ETAR de Ribeira de Moinhos, nomeadamente das relações de  $\text{CBO}_5/\text{CQO}$  e  $\text{CBO}_5/\text{N}$ , sendo de extrema importância conhecer as características dos efluentes gerados nas indústrias antes dos pré-tratamentos por forma a avaliar se a alteração do critério de aceitação dos efluentes se poderá traduzir numa melhoria dos principais indicadores de tratabilidade.

Relativamente à operação e funcionamento da ETAR de Ribeira de Moinhos verificou-se que:

- existem limitações do sistema, em consequência do seu tempo de vida e da alteração das condições de afluência previstas no projecto inicial que data de 1976,



nomeadamente a recirculação de lamas, o elevado tempo de retenção do tanque de homogeneização, assim como o envelhecimento do equipamento de arejamento. Se o envelhecimento das turbinas de arejamento pode ser facilmente solucionado com a substituição do equipamento electromecânico, solucionar a limitação da recirculação de lamas é mais tecnicamente mais difícil, podendo a solução passar pela reabilitação de todo o processo biológico, preferencialmente com idades de lamas igual ou superior a 20/25 dias;

- inadequabilidade da escolha dos principais processos e operações às características do afluente, nomeadamente no que diz respeito à etapa de remoção de óleos e gorduras, apresentando o processo uma baixa eficiência de remoção com consequências em todas as operações subsequentes. Face às eficiências apresentadas na Tabela 3.4 admite-se que a melhor solução poderá passar pela instalação de um separador gravítico do tipo API/CPI e de um flotador por ar dissolvido;
- com a adopção de um separador do tipo API/CPI e de um flotador para a remoção de óleos do afluente, e dado ser possível separar o efluente urbano do efluente industrial, preconiza-se a adopção de linhas de pré-tratamentos distintas para o efluente urbano e para o efluente industrial, por forma a reduzir a remoção de  $\text{CBO}_5$  do efluente urbano nessa etapa.

Face ao trabalho desenvolvido durante este estudo sugerem-se os seguintes tópicos para trabalhos futuros:

- realização de campanhas analíticas nas principais indústrias por forma a avaliar qual o efeito que os pré-tratamentos têm na qualidade do efluente;
- desenvolvimento de uma estratégia para a alteração do critério de aceitação dos efluentes no sistema;
- avaliação do impacto da ligação da restante cidade de Sines ao sistema de drenagem e tratamento de efluentes, assim como um levantamento e caracterização dos núcleos urbanos existentes na proximidade da ETAR passíveis de serem ligados ao sistema, nomeadamente de Santiago do Cacém;
- ensaios laboratoriais com reactores à escala por forma a avaliar qual a tecnologia mais adequada a este efluente e as eficiências alcançáveis.





## 8 Referências bibliográficas

- Agência Financeira (2008, 15 de Agosto). *Crescimento da procura de petróleo vai cair para um mínimo de sete anos*. Disponível em: [http://www.agenciafinanceira.iol.pt/noticia.php?id=981712&div\\_id=1727](http://www.agenciafinanceira.iol.pt/noticia.php?id=981712&div_id=1727) [Consultado em Agosto de 2008]
- Al Zarooni, M., Elshobagy, W. (2006). *Characterization and assessment of Al Ruwais refinery wastewater*. Journal of Hazardous Materials, vol. 136, n.º 2, 398 – 405.
- Al.Haddad, A., Chmielewská, E., Al-Radwan, A. (2007). *A brief comparable lab examination for oil refinery wastewater treatment using zeolitic and carbonaceous adsorbents*. Petroleum&Coal vol.49, n.º 1, 21-26.
- Alentejo Litoral. *ZILS - Zona Industrial e Logística de Sines*. Disponível em: <http://www.alentejolitoral.pt/PortalEmpresario/AREgiao/infraestruturas/Sines/Paginas/Sines.aspx>. [Consultado em Agosto de 2008]
- American Petroleum Institute, *Monographs on refinery environment control - management of water discharges – design and operation of oil-water separators*. Washington DC, 1990
- American Public Health Association (1995). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 19ª ed. American Public Health Association, Washington.
- Australian Institute of Petroleum , *Refining of Petroleum* , disponível em [http://www.aip.com.au/industry/fact\\_refine.htm](http://www.aip.com.au/industry/fact_refine.htm) [Consultado em Julho de 2008]
- Azad, H. S. (1976), *Industrial wastewater Management Handbook*, McGraw-Hill Book Company, PAIS.
- Babbitt, H.E., Baumann E.R (1967). *Sewerage and sewage treatment*. 8ª edição, John Wiley & Sons, Inc., Nova Iorque.
- Barros, L.M., Mastroiano, F., Macedo, R. (2004). *Remoção de fenol de efluentes de refinarias de petróleo*. Revista Petro & Química, nº 266.

- Beychok, M. R. (1967). *Aqueous Wastes from Petroleum and Petrochemical Plants*. John Wiley & Sons Ltd., Londres.
- Butseva, L.N., Gandurina, L.V., Shtondina, B.S. (1997), *Progressive Technology for treatment of oily wastewater*. Chemistry and technology of fuels and Oils, vol. 33, no. 6, 366 – 367
- Cheryan, M., Rajagopalan, N. (1998). *Membrane processing of oily streams. Wastewater treatment and waste reduction*. Journal of membrane Science. Vol. 151, n.º 1, 13- 28
- Chou, C.C. e Hynek R.J. (1981). *Field performance of three RBC aeration modes treating industrial wastes*, In Proc. 35th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp 755-865.
- CONCAWE (1999), *Best Available techniques to reduce emission from refineries*, Bélgica
- CONCAWE's Water Pollution Special Task Force No. 8 (1979a). *The environmental impact of refinery effluents*. Bélgica
- Congram, G. E. (1976). *Biodisk improves effluent water treating operatio*. Oil Gas Journal, 74, 126 – 132.
- Degremont (1989). *Memento Technique de l'eau*. 9.<sup>a</sup> ed. Lavoisier – Technique et Documentation, Paris.
- Demirci, S., Erdogan, B., Ozcimder, R. (1998). *Wastewater treatment at the refinery, Kirikkale, Turkey using some coagulants and turkish clays as coagulants aids*. Water Research, Vol. 32, nº 11, 3495 – 3499.
- Department of Health and Human Services. *Agency for toxic substances & Disease Registry*. Disponível em: [www.atsdr.cdc.gov](http://www.atsdr.cdc.gov) [Consultado em Abril de 2008]
- Domingos, L. C.G. (2003). *Breve história do Petróleo*. Disponível em: <http://histpetroleo.no.sapo.pt/> [Consultados em Março de 2008]
- Eckenfelder, W. W., Musterman, J. L.(1995). *Activated Sludge treatment of industrial*

wastewater. Technomic publication. EUA.

- Entidade Reguladora dos Serviços energéticos, *Petróleo em Portugal*. Disponível em <http://www.erse.pt/vpt/entrada/petroleo/petroleoemp Portugal> [Consultado em Agosto de 2008]
- Fang, H.H.P., Zhou, G-M (2000). *Degradation of phenol and p-cresol in reactors*. Water science and technology vol 42, n.º 5- 6, pp. 237 – 244
- Fang, H-Y., Chou, M-S., Huang, C.W. (1993). *Nitrification of ammonia-nitrogen in refinery wastewater*. Water Research, vol.27, nº12, 1761 – 1765,
- Freitas, C., Fialová, M., Zahradnik, J., Teixeira, J.A. (2000). *Hydrodynamics of a three-phase external loop airlift bioreactor*. Chemical engineering science vol. 55, n.º:21, 4961-4972.
- Fresenius, W.,Schneider, W., Bohnke, B. (1989). *Wastewater Technology. Origin, Collection, Treatment and Analysis of Wastewater*. Springer Verlag..
- Furtado, A.A.L.; Albuquerque, R.T., Leite, S.G.F.Peçanha, R.P. (1998). *Effect of Hydraulic Retention Time on Nitrification in an AirLift Biological Reactor*. Brazilian Journal of Chemical. Engineering. [Versão Electrónica], vol. 15, no. 3 pp. 303-307
- Galil, N.I., Levinsky, Y. (2006). *Sustainable reclamation and reuse of industrial wastewater including membrane bioreactor technologies: case studies*, Desalination, vol. 202, n.º 1-3, 411-417.
- Gerardi, M. H. (2003). *Settleability problems and loss of solids in the activated sludge process*. Wiley Interscience, Hoboken, New Jersey. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1002/047147164X.fmatter> [Consultado em Setembro de 2008].
- Gerber, V.Ya., Luk´yanov, V.I., Popova, I.A. (1979). *Biochemical treatment of refinery wastewater*. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, vol. 15, n.º 4, 254 – 259.
- González, R. (2006) *Treatment of high sulfite refinery wastewater by conventional activated sludge*.Acedido em 15 Junho de 2008 no site do: The Integrated Petroleum

Environmental Consortium: [http://ipec.utulsa.edu/Conf2006/Papers/Gonzalez\\_11.pdf](http://ipec.utulsa.edu/Conf2006/Papers/Gonzalez_11.pdf)

- Grifo, P., Apresentação da REPSOL polímeros na Conferência "Pacto para a Saúde e o Ambiente" (2007). Disponível em: [http://www.sines.pt/PT/Viver/Ambiente/seminariosconferencias/conf\\_pacto\\_saude\\_amb/Documents/Apresentação%20de%20Paula%20Grifo%20\(REPSOL\).pdf](http://www.sines.pt/PT/Viver/Ambiente/seminariosconferencias/conf_pacto_saude_amb/Documents/Apresentação%20de%20Paula%20Grifo%20(REPSOL).pdf) [Consultado em Setembro 2008]
- Guyot, J.P., Macarie, H., Noyola, A.(1990). *Anaerobic digestion of a petrochemical wastewater using UASB process*. Applied Biochemistry and Biotechnology, vol. 24 – 25, n.º 1.
- Ha S-H L., Qishan, S. (2000). *COD removal of phenolic wastewater by biological activated carbon sequencing batch reactor in the presence of 2,4 – DCP*. Water Science and Technology vol. 42, n.º 5- 6, 171 – 178.
- Hami, M.L, Al.Hasimi, M.A., Al-Doori, M.M. (2007). *Effect of activated carbon on BOD and COD removal in a dissolved air flotation unit treating refinery wastewater*, Desalination, vol. 216, n.º - 1-3, 116 – 122.
- Hayat, S., Azam, Z.M., Ahnadm A., Inanm A. E Samiulaha (2000). *Impact of treated wastewater from oil refinery in growth and yield of Brassica juncea and on heavy metals accumulation in the seeds and soil*, Journal of Environmental Reaserch, 7, 463-469.
- Hsu, E. H. (1986). *Treatment of a petrochemical wastewater in sequencing batch reactors*, Environmental Progress, vol. 5, n.º 2, 71-81.
- Huang, Y.-H, ShanShan, C., Perng, M.-G., Huang, G.-H., Cheng, S.S. (1999). *Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method*. Water Science and Technology, vol. 39, no 10-11, 145-149.
- Huang, Y.-H., Chen, C-C., Huang, G., Chou, S.S. (2001), *Comparison of a novel electro-fenton method with fenton's reagent in treating highly contaminated wastewater*. Water Science and technology. vol 43, nº2, 17-24.
- Hudson, N., Doyle, J., Lant, P., Roach, N., de Druyn, B., Staib, C. (2001). *Sequencing*



*batch reactor: the key to a BP refinery (Bulwer Island) upgrade environmental protection system – a low cost lagoon based retro-fit.* Water Science and Technology, vol. 43, n.º3, 339-343.

- Johnson, C.H., Page, M.W, Blaha, L. (2000). *Full Scale moving bed biofilm reactor results from refinery and slaughter house treatment facilities.* Water Science and Technology, vol. 41, n° 4-5, pp 405, 2000
- Jou, C-J.G, Huang, G-C. (2005), *A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixedfilm bioreactor.* Advances in Environmental Research, vol. 7, 463–469.
- Klibanov, A.M., (1982). *Enzimatic removal of hazardous pollutants from industrial aqueous effluents.* Enzyme Engineering , 6, 319 – 323
- Lee, L.Y., Hu, J.Y., Ong, W. J., Ren, J.H., Wong, S.H. (2004), *Two stage SBR for treatment of oil refinery wastewater.* Water Science and Technology Vol. 50, n° 10, 243 – 249.
- Liu, X., Wang, B., Li, W, Jin, C., Cao, X., Wang, L. (1996). *Removal of nitrogen from coal gasification and coke plant wastewaters in a A/O submerged biofilm-activated sludge(SBF-AS) hybrid system.* Water Science and technology, vol. 34, n.º 10, 17 – 24.
- Malinda, J.F., Pohland, F.G., (1992). *Design of anaerobic processes for treatment of industrial and municipal wastes.* vol.7, Technomic Publishing Co. Inc, EUA.
- Mantzavinos, D., Psillakis, E. (2004). *Review of biodegradability of industrial wastewater by chemical oxidation pre-treatment.* Journal of Chemical Technology and biotechnology, vol. 79, n.º 5, 431 – 454.
- Mendes, B., Oliveira, J.S. (2004). *Qualidade de água para consumo humano.* Lidel, Lisboa.
- Metcalf & Eddy (2003). *Wastewater Engineering treatment Disposal and Reuse.* 4. ed., McGraw - Hill Book, Nova Iorque
- Misbahuddin, M., Faraoq, S. (1991), *Biological treatment of a petrochemical waste-*

*water using sequencing batch reactors*. Environmental technology, vol. 12, n.º 2, 131 – 145.

- Mississípi College, School of Science&Mathematics, *Phenols*, Disponível em: <http://bio-che.mc.edu/valente/ch24.pdf> [Consultado em Julho de 2008]
- Myers, S. D. (1998), *Sistemas de águas residuais Urbanas – um Guia para não especialistas*, Agência Europeia do Ambiente, 1998
- Nelson, W.L. (1969), *Petroleum Refinery Engineering*, 4 ed, , McGraw-Hill Book Publishing Company, Nova Iorque.
- Nõh, H., *Separators and Emulsion Separation Systems for Petroleum, oil, and Lubricantes Pretreatment in Chemical Water and Waste Water Treatment*, 3rd Gothenburg Symposium, Nova York, EUA (1988)
- Organização Mundial de Saúde (1996). *Guidelines for drinking-water quality*. Disponível em: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/gdwq3rev/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/) [Consultado em Maio de 2008]
- Organization of the Petroleum Exporting Countries (2008). *World Oil Outlook*. Disponível em: <http://www.opec.org/library/World%20Oil%20Outlook/pdf/WOO2008.pdf> [Consultado em Abril de 2008]
- Park T.J., Lee K.H., Kim, D.S., Kim, C.W. (1996). *Petrochemical Wastewater Treatment with aerated submerged fixed-film reactor (ASFFR) under high organic loading rate*. Water science and technology vol. 34, n.º 10, 9 – 16.
- Poppinghaus (1989). *Wastewater Technology. Origin, Collection, Treatment and Analysis of Wastewater*. Springer Verlag
- Qasim, S.R. (1999). *Wastewater treatment plants – planning, design and operation*. 2ª edição, CRC PRESS, EUA
- Rahman, M.M, Al-Malack, M.H. (2006). *Performance of a crossflow membrane bioreactor (CF-MBR) when treating refinery wastewater*. Desalination vol. 191, n.º 1-

3, 16-26.

- Rubino, F.F., Araújo, O.Q.F., Coelho, M.A.Z. (2003), *Remoção biológica de nutrientes em reactor de batelada sequencial*. Acedido em 20 de Agosto de 2008 no site da Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento de Petróleo em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/6178.pdf>
- Siemens (2006), *Wastewater treatment solutions for Petroleum Refineries and the Petrochemical Industry*, EUA
- Silva, L.J.O, (2008) , liliana.silva@galpenergia.com, *Gestão de Efluentes líquidos na Refinaria de Sines, PETROGAL*
- Sokól, W. (2002). *Treatment of refinery wastewater in a three-phase fluidised bed bioreactor with a low density biomass support*. Biochemical Engineerim Journal, nº 15, 1 -10.
- Stowa – technologies, *Fact Sheets – The Circox process*. Disponível em: <http://www.stowa-selectedtechnologies.nl/Sheets/Sheets/Circox.Process> [Consultado em Julho de 2008]
- Tecno 3000 (2007). *Estudo de impacte ambiental da expansão do completo industrial de Sines – Resumo não técnico*. Disponível em: [http://www.sines.pt/PT/LojadoMunicipe/ParticipacaoPublica/Documents/rnt\\_eia\\_expansao\\_complexo\\_repsol.pdf](http://www.sines.pt/PT/LojadoMunicipe/ParticipacaoPublica/Documents/rnt_eia_expansao_complexo_repsol.pdf) [Consultado em Agosto de 2008]
- Tyagi, R.D., Tran, F.T., Chowdhury, A.K.M.M. (1993). *Biodegradation of petroleum refinery wastewater in a modified rotating biological contactor with polyurethane foam attached to the disks*. Water research, vol. 27, nº1, pp 91-99, 1993
- Tziotzios, G., Teliou, M. Kaltsouni, V., Lyberatos, G., Vayenas, D.V. (2005). *Biological phenol removal using suspended growth and packed bed reactors*. Biochemical Engineering Journal vol. 26, nº 1, 65-71
- Veenstra, J. N., Mohr, K.S., Sanders, D. A. (1998). *Refinery wastewater management using multiple-angle oil water separators*. Paper apresentado no International Petroleum Environment Conference – Novo México

- Viero, A. F., Melo, T.M., Torres, A.P.R, Ferreira, N.R., Sant'Anna, G.L, Borges, C.P., Santiago, V.M.J. (2008). *The effects of long-term feeding of high organic loading in a submerged membrane bioreactor treating refinery wastewater*. Journal of Membrane Science, Vol. 319, n.º 1-2, 223-230.
- Wagner, M., Nicell, J.A. (2001). *Peroxidase catalyzed removal of phenols from a petroleum refinery wastewater*. Water Science and technology, vol. 43, n.º2, 253 – 260.
- Water Pollution Control Federation (1976). *Joint treatment of industrial and Municipal wastewater.*, Lancaster Press, Washington.
- Welz, M.L.S., Baloyi, N., Deglon, D.A. (2007). *Oil removal from industrial wastewater using flotation in a mechanically agitated cell*. Water SA, Vol. 33, n.º4, Julho 2007.
- Xianling, L. Jianping, W., Quing Y., Xueming, Z. (2005). *The pilot study for oil refinery wastewater treatment using a gas–liquid–solid three-phase flow airlift loop bioreactor*. Biochemical engineering journal , vol. 27, nº1, 40 – 44
- Zhong, J., Sun, X., Wang, C. (2003). *Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration*. Separation and purification technology, vol. 32, n.º 1 – 3. 93 – 98.
- Zona Industrial e Logística de Sines (ZILS), disponível em: <http://www.pgs-sa.pt/#> [Consultado em Julho de 2008]

## OUTROS DOCUMENTOS:

- Hidroprojecto (2004), *Auditoria ao Sistema de Santo André – Relatório final*.
- Hidroprojecto (2008), *Projecto de Remodelação da ETAR de Ribeira de Moinhos – nota técnica*.
- Hidroprojecto (2008), *Remodelação da ETAR de Ribeira de Moinhos – Relatório dos ensaios de biodegradabilidade e tratabilidade*.

- Instituto Nacional De Estatística. XII Recenseamento Geral da População – Resultados definitivos – Distrito de Setúbal, Lisboa, 1983
- Instituto Nacional De Estatística. XIII Recenseamento Geral da População – Resultados Definitivos – Alentejo, Lisboa, 1993
- Instituto Nacional De Estatística. XIX Recenseamento Geral da População – Resultados Provisórios – Alentejo, Lisboa, 2003

## **ENDEREÇOS ELECTRÓNICOS CONSULTADOS**

- Agency for toxic substances and disease registry (2007). Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/> [Consultado em Agosto de 2008]
- FDA – U.S food and drug administration. Disponível em: [www.fda.gov](http://www.fda.gov) [Consultado a Julho de 2008]
- Formosa Petrochemical Corporation. Disponível em: <http://www.fpcc.com.tw/English> [Consultado em Agosto de 2008]
- GALP Energia. Disponível em [www.galpenergia.pt](http://www.galpenergia.pt) [Consultado em Junho, Julho e Agosto de 2008]
- Google Earth (2008). Disponível em <http://earth.google.com/> [Consultado em Maio de 2008]
- REPSOL, Disponível em [www.repsol.com](http://www.repsol.com) [Consultado em Junho, Julho e Agosto de 2008]
- United Nations System-wide Earthwatch. Disponível em: <http://earthwatch.unep.net>. [Consultado em Maio de 2008]

## **DISPOSIÇÕES LEGAIS**

- Decreto-Lei 236/98, de 1 de Agosto. Diário da República nº 176/98 – I Série A (1998-08-01). Ministério do Ambiente. Lisboa.
- Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de Junho. Diário da República n.º 139/97 – I Série A (19-06-1997). Ministério do Ambiente.
- Decreto-lei n.º 171/2001, de 25 de Maio. Diário da República n.º 121 – I Série A (25-05-2001). Ministério do Ambiente e do ordenamento do Território. Lisboa
- Lei n.º 1947, de 12 de Fevereiro de 1937
- Decreto-Lei nº 29:034, de 1 de Outubro de 1938. Ministério do Comércio e Indústria.

## **ANEXOS**





## **ANEXO I**

### **Mapa do Sistema de Recolha e Tratamento de Efluentes de Santo André**



## **ANEXO II**

### **Descrição da linha de pré-tratamento da PETROGAL**